# BESTIMMUNG VON GLYCERIN IM WEIN

NEBST NOTIZEN ÜBER

## SÄCHSISCH-THÜRINGISCHE WEINE.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI DER

**HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT**

DER

**KGL. BAYER. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT**

**ZU ERLANGEN**

EINGEREICHT

VON

FRIEDRICH SCHAUMANN

AUS HEILIGENFELDE BEI SYKE

APOTHEKER AM NEUEN ALLGEMEINEN KRANKENHAUSE

ZU HAMBURG-EPPENDORF.

---

Separat-Abdruck a. d. „Zeitschrift für Naturwissenschaften“ Bd. 64.

HALLE A/S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1891.

SEINEN THEUREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0195

# Bestimmung von Glycerin im Wein, nebst Notizen über sächsisch-thüringische Weine.

Von

**Dr. Friedrich Schaumann,**
Apotheker.

(Hierbei Tafel IV.)

---

## Einleitung.

Zu den gegenwärtig noch mangelhaften Punkten der Weinanalyse gehört auch die Feststellung des Glyceringehaltes, eines Bestandtheiles, dessen exakte quantitative Bestimmung um so wünschenswerther und nothwendiger ist, als man ja aus dem Glycerin-Gehalte eines Weines ziemlich weittragende Schlüsse auf dessen Beschaffenheit und Herstellung zu ziehen pflegt, sofern man, worauf ich später noch zu sprechen komme, Weine für glycerinisirt oder alkoholisirt erklärt, je nachdem bei ihnen die Analyse auf 100 Theile Alkohol mehr als vierzehn oder weniger als sieben Theile Glycerin ergiebt.

Während man nun in der Lage ist, den Alkoholgehalt des Weines sicher und leicht zu bestimmen, lässt die gegenwärtig allgemein angewandte Methode zur Feststellung des Glyceringehaltes nach beiden Seiten hin, sowohl in Bezug auf die Art der Ausführung, als auch namentlich in Rücksicht auf die Genauigkeit der Resultate, viel zu wünschen übrig, trotz vieler Modificationen un

Verbesserungen, welche im Laufe der letzten Jahre für diese sogleich näher zu besprechende Methode in Vorschlag gebracht worden sind.

Herr Dr. Baumert veranlasste mich deshalb, Versuche anzustellen, welche die Grundlage zu einer, von der jetzigen wesentlich verschiedenen Methode der Glycerinbestimmung im Weine liefern sollten.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung der von mir angestellten Versuche übergehe, sei es mir gestattet, auch einen Blick auf die gegenwärtig allgemein benutzte Methode der Bestimmung des Glycerins im Wein zu werfen, um die Hauptpunkte herauszuheben, an die sich meine später zu beschreibenden Untersuchungen anschliessen.

Die Bestimmung des Glycerins nach den Beschlüssen der Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines.

Pasteur[1]), welcher das Glycerin als Nebenproduct bei der alkoholischen Gährung und somit auch als einen normalen Bestandtheil der durch Gährung erzeugten alkoholischen Getränke erkannte, deutete auch schon den Weg an, der zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine führt und im Grunde noch heute beibehalten ist: nämlich die Abscheidung des Glycerins aus dem mit Kalkhydrat behandelten Wein durch Aether-Alkohol.

Das Pasteur'sche Verfahren der Glycerin-Bestimmung wurde später namentlich von E. Reichardt[2]), sowie von Neubauer und Borgmann[3]) modificirt und verbessert und bildete in dieser Form die Grundlage, auf welcher zuerst 1882 eine Versammlung rheinischer Chemiker, später die 6. Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker specielle Vorschriften (wie über die Weinanalyse überhaupt, so auch) über die Bestimmung des Glycerins vereinbarte.

---

1) Memoires sur la fermentation alcoolique: Annales de Chim. et Phys. 58 S. 323. (1860).

2) Archiv d. Pharmacie 10. S. 408 und 11. S. 142. (1877).

3) Zeitschrift für analytische Chemie 17. 442. (1878).

Diese Vereinbarungen sind dann schliesslich mit geringen Abweichungen auch in die, 1884 im kaiserlichen Gesundheitsamte zu Berlin gefassten Beschlüsse[1]) der Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines übergegangen, wonach die Bestimmung des Glycerins folgendermassen zu geschehen hat.

„100 ccm Wein (Süssweine: siehe unten) werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf ca. 10 ccm gebracht, etwas Quarzsand und Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt und bis fast zur Trockne eingedampft. Den Rückstand behandelt man unter stetem Zerreiben mit 50 ccm Weingeist von 96 Vol.-Proc., kocht ihn damit unter Umrühren auf dem Wasserbade auf, giesst die Lösung durch ein Filter ab und erschöpft das Unlösliche durch Behandeln mit kleinen Mengen desselben erhitzten Weingeistes, wozu in der Regel 50—150 ccm ausreichen, so dass das Gesammtfiltrat 100—200 ccm beträgt. Den weingeistigen Auszug verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. (Das Abdestilliren der Hauptmenge des Weingeistes ist nicht ausgeschlossen.) Der Rückstand wird mit 10 ccm absolutem Weingeist aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefäss mit 15 ccm Aether vermischt bis zur Klärung stehen gelassen und die klar abgegossene event. filtrirte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fliesst, worauf man noch eine Stunde im Wassertrockenschranke trocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen.

Bei Süssweinen (über 5 Gramm Zucker in 100 ccm Wein) setzt man zu 50 ccm in einem geräumigen Kolben etwas Sand und eine hinreichende Menge pulvrig-gelöschten Kalkes und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten werden 100 ccm Weingeist von 96 Volumprocent zugefügt, der sich bildende Niederschlag absetzen gelassen, letzterer von der Flüssigkeit

---

1) Deutscher Reichsanzeiger 1884, No. 152 und Zeitschrift für analyt. Chemie 23. S. 392 (1884).

durch Filtration getrennt und mit Weingeist von derselben Stärke nachgewaschen. Den Weingeist des Filtrats verdampft man und behandelt den Rückstand nach dem oben beschriebenen Verfahren."

Das in dieser Weise präcisirte Verfahren zur Bestimmung des Glycerins im Wein ist im Laufe der Zeit von verschiedenen Seiten kritisirt und modificirt worden. Es kann nicht meine Aufgabe sein, ausführlich auf die seit 1884 erschienenen Arbeiten über die obige, sogenannte „Reichsvorschrift", die, beiläufig bemerkt, auch in die bekannten Vereinbarungen der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie[1]) überging, hier näher einzugehen, doch wird es sich empfehlen, in Kürze die Mängel zu erwähnen, welche nach Ansicht verschiedener Analytiker der in Rede stehenden Methode anhaften und die Medicus[2]) durch folgende Präcisirung der Commissionsbeschlüsse möglichst zu beseitigen suchte:

„100 ccm Wein werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf ca. 10 ccm gebracht, 2 g Quarzsand und 3 ccm Kalkmilch (enthaltend 200 g $Ca(OH)_2$ in 500 ccm) zugesetzt und fast bis zur Trockne verdampft. Den Rückstand behandelt man unter stetigem Zerreiben mit 50 ccm Weingeist von 96 Volumprocent, kocht ihn unter Umrühren auf dem Wasserbade eben auf, giesst die Lösung, nachdem sie etwas abgekühlt ist, durch ein Filter ab und erschöpft das Unlösliche durch Behandeln mit dreimal je 50 ccm desselben Weingeistes, so dass das Gesammtfiltrat gegen 200 ccm beträgt.

Vom weingeistigen Auszuge destillirt man 150 ccm ab und verdunstet den Rest im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. Der Rückstand wird mit 10 ccm absolutem Weingeist aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefässe mit 15 ccm Aether, den man allmählich zusetzt, vermischt zur Klärung stehen gelassen, und die klar abgegossene, eventuell filtrirte Flüssigkeit in einem

---

1) Herausgegeben von Hilger, Berlin 1885.
2) Repert. der analyt. Chemie 6. 5.

leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fliesst, worauf man noch eine Stunde im Wassertrockenschrank trocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen."

Die hauptsächlichsten Differenzpunkte sind also folgende:

1. Die Menge des zuzusetzenden Kalkes resp. Quarzsandes;[1])

2. die Menge des zur Extraction zu verwendenden Weingeistes;

3. die Art der Verdunstung, resp. des Abdestillirens desselben;

4. die Art des Aetherzusatzes.

So verdienstlich aber auch die obige präcisere Fassung für die Ausführung der Glycerin-Bestimmung im Wein ist, so beseitigt sie doch die beiden schlimmsten Fehlerquellen nicht: nämlich die mangelhafte Trennung des Glycerins von andern Weinbestandtheilen und die Flüchtigkeit des Glycerins beim Trocknen unmittelbar vor der Wägung.

In Bezug auf diese beiden Fehlerquellen hatte der Verein analytischer Chemiker eine Correktur des Resultates für nothwendig erachtet und auf der 6. Generalversammlung zu Berlin (1883) beschlossen, bei allen Glycerin-Bestimmungen den durch Verdunstung des Glycerins mit seinen Lösungsmitteln entstehenden Verlust dadurch auszugleichen, dass für je 100 ccm verdunstete Glycerinlösung 0,100 (wohl richtiger 0,150) Gramm zu der schliesslich gewogenen Glycerin-Menge hinzuaddirt werden, während man den anderen Fehler, d. h. die Beimengung anderer Weinbestandtheile, durch die Vorschrift zu vermeiden suchte, dass (bei zuckerreichen Weinen) das Glycerin auf Zucker geprüft, dieser eventuell quantitativ bestimmt und vom gewogenen Glycerin in Abzug gebracht werden sollte.

In Rücksicht auf ihren geringen Werth und weil man annahm, dass sich beide Fehlerquellen in den meisten Fällen gegenseitig compensiren würden, sind obige Cor-

---

1) Vrergl. M. Barth, Pham. Centralh. 1884. 483.

rekturen gar nicht erst in die Commissionsbeschlüsse beziehungsweise in die Reichsvorschrift aufgenommen worden.

Zu den bereits erwähnten Fehlerquellen treten, wie sich später herausstellte, weitere Umstände [1]) hinzu, die, wie z. B. die Art des Verdampfens der alkoholischen oder alkoholisch-ätherischen Glycerinlösung, die Form und Grösse des Gefässes, in welchem sie verdampft wird u. s. w., von wesentlichem Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate sind, so dass diese verschieden ausfallen, wenn man nicht bis auf scheinbar unbedeutende Kleinigkeiten übereinstimmend arbeitet.

Bensemann [2]) erblickte eine sehr wesentliche Fehlerquelle der Glycerin-Bestimmung nach der Reichsvorschrift darin, dass dieselbe bei den Trocknungen und Wägungen des Extraktes und des Glycerins eine Controlle durch die Waage ganz unberücksichtigt lässt.

Bensemann bestimmt den glycerinhaltigen Extrakt, dann den glycerinfreien Extrakt und findet in der Differenz den Glyceringehalt zunächst annähernd, für dessen genauere Bestimmung er dann eine ganz specielle Vorschrift giebt, welche von der Reichsvorschrift etwas abweicht, aber auch auf der Voraussetzung ruht, dass Alkohol-Aether von den organischen Bestandtheilen des mit Kalkhydrat behandelten Weines nur Glycerin in Lösung hält, eine Voraussetzung, die ja aber nicht zutrifft.

In seiner kritischen Arbeit über die Glycerin-Bestimmung nach den Commissionsbeschlüssen und ihre Modifikationen gab dann Weigelt [3]) eine bis ins Einzelne genaue Ausführungsvorschrift, aus der hier als wesentlichste Verbesserung der eine Punkt hervorgehoben werden mag, dass nicht bloss die alkoholische, sondern auch die

---

1) Vergl. z. B. M. Barth, Die Glycerin-Bestimmung bei der Weinanalyse. Pharm. Centralh. 27, 244 und Samelson, Chemiker-Zeitung 10. 933 (1886).

2) Chem.-Zeitung 10, 554 (1886).

3) Mittheilungen der physiol.-chem. Vers.-Stat. Klosterneuburg bei Wien 5, 59 nach Chem. Centralblatt 1888 1511.

reine alkoholisch-ätherische Glycerinlösung im Kölbchen von bestimmten Dimensionen verdunstet wird.

Eine der letzten hier kurz zu erwähnende Arbeit stammt von Moritz[1]) aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte. Derselbe hat Versuche über den Verlust an Glycerin bei quantitativen Bestimmungen angestellt und fasst seine Erfahrungen, wie folgt, zusammen:

1. Verlust an Glycerin durch einstündiges Trocknen im Wassertrockenkasten (Mittel aus zwei Versuchen) . . . . . 0,535 %
2. Durch Alkoholäther-Behandlung (zwei Bestimmungen) . . . . . 0,91 %
3. Durch Eindampfen mit 100 ccm 5—10 Volumprocent Alkohol enthaltendem Wasser (Mittel aus vier Bestimmungen) . . . . . 2,41 %
4. Durch dreimaliges Auskochen mit 96% Alkohol (Mittel aus zwei Bestimmungen) . . . . . 1,875 %
5. Verlust bei Gegenwart von Weinstein und Behandlung mit überschüssigem Kalkwasser (zwei Bestimmungen) . . . . . 0,18 %

Verlust des Glycerins 5,91 %

Vor zwei Jahren hat H. Grünwald[2]) das in Rede stehende Glycerin-Bestimmungs-Verfahren im Vergleiche zu anderen Methoden auf reine wässerige Glycerin-Lösungen von bekanntem Gehalt angewendet, ist aber trotz strengster Befolgung einer Reihe theilweise von ihm selbst herrührender Vorsichtsmassregeln zu keinem befriedigenden Resultate gelangt, denn die von ihm gefundenen Glycerin-Mengen bleiben hinter den angewandten Mengen in zwölf Versuchen ausnahmslos um 5,59—7,53 Procent zurück und zeigen auch unter einander Differenzen von 0,75—1,11 Procent. Ich werde noch mehrmals Gelegenheit haben, auf die Grünwald'sche Arbeit zurückzukommen.

Vollends ungenau, wenn nicht ganz unbrauchbar, sind nach Haas[3]) die Resultate der Glycerin-Bestimmung in

---

1) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 5.

2) Dissert. Jena 1889.

3) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Unters. und Hygiene 3, 161 nach Chem. Centralblatt 1889 II 816.

Süssweinen, weil es nicht möglich ist, das Glycerin aus dem Zuckerkalke vollständig zu extrahiren. Auch bei der Fällung mit Aether kommen Verluste vor, die beim Kalkverfahren in Summa 50 % am Gesammt-Glycerin-Gehalte betragen können.

Anderseits verbleiben in der Alkohol-Aether-Lösung ausser dem Glycerin noch andere Stoffe, die nicht bloss und nicht immer Zucker sind, denn aus einem reinen unvergohrenen Moste isolirte Haas nach der üblichen Methode der Glycerin-Bestimmung pro Liter 2,3—3,06 g einer Substanz, die kein Glycerin war. Bei Versuchen mit Rohrzucker wurden ähnliche Beobachtungen gemacht und Haas ist deshalb der Ansicht, dass unter diesen Umständen die bisherige Glycerin-Bestimmungs-Methode in Süssweinen verlassen werden muss.

Die letzte Arbeit, welche den von mir behandelten Gegenstand betrifft, rührt von O. Friedeberg[1]) her. Auch er findet, dass das, was man nach der gegenwärtig officiell eingeführten und modificirten Methode als Glycerin isolirt und wägt, ein Gemenge verschiedener Stoffe mit Glycerin ist, und dass man nach dieser Methode Verluste bis zu 40 % an wirklich vorhandenem Glycerin erleidet, selbst wenn man mit reiner Glycerin-Lösung arbeitet.

Friedeberg hat sich nochmals der, wie mir scheint, ziemlich undankbaren Aufgabe unterzogen, den Fehlerquellen der in Rede stehenden Methode nachzugehen und sie zu vermeiden.

Seine Untersuchungen führten ihn zu folgendem Vorschlage:

100 ccm nicht süssen Weines werden bis auf ca. 30 ccm eingedampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure und 6 ccm 50 % Phosphorwolframsäurelösung versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit etwas heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat engt man im Wasserbade auf 10 ccm ein, fügt Kalkmilch im Ueberschusse und fünfzehn Gramm Quarzsand hinzu und dampft unter Umrühren zur Trockne ein. Diese Masse wird zerrieben in die Patrone eines Soxhlet'schen Extraktionsapparates gebracht, den in

1) Inaug.-Dissert. aus dem Hyg. Institut zu Berlin 1890.

der Schale bleibenden Rückstand reibt man mit Fliesspapier und etwas destillirtem Wasser nach und fügt es zum Uebrigen. Nachdem man mit 50 ccm 96% Alkohol sechs Stunden extrahirt hat, lässt man abtropfen, wäscht mit etwas Alkohol nach und dampft das Filtrat im Extraktionskolben selbst bis zur Sirupconsistenz ein.

In denselben bringt man dann 25 ccm absoluten Alkohol-Aether (2 : 3), verschliesst ihn, schüttelt gut durch und lässt absetzen. Das klar gewordene Filtrat giesst man in ein langhalsiges 50 ccm Kölbchen ein und trocknet zwei bis drei Stunden im Wassertrockenschrank.

Die wesentlichste Verbesserung der Friedeberg'schen Modifikation besteht also einmal in der (schon früher von anderen Autoren[1]) vorgeschlagenen) vollständigeren Extraktion der Kalkmasse mittelst des Soxhlet'schen Apparates und besonders in der von Friedeberg selbst herrührenden Reinigung des Rohglycerins von stickstoffhaltigen (alkaloidischen) Substanzen durch Phosphorwolframsäure.

Friedeberg hat somit die Hauptfehlerquellen, die einerseits in dem Glycerin-Verlust bei den Operationen des Extrahirens, Abdampfens und Trocknens, anderseits in der Erhöhung des Resultates durch fremde Beimengungen entstehen, so weit vermieden, als dies unter den obwaltenden Umständen möglich sein dürfte, und die mit seinem modificirten Verfahren erhaltenen Resultate können berechtigten Anspruch darauf machen, der Wahrheit nahe zu kommen. Ganz freilich hat Friedeberg die Glycerin-Bestimmungsfrage noch nicht gelöst, denn was er als Glycerin schliesslich zur Wägung bringt, ist, wie er selbst zugiebt, nur ein „verhältnissmässig reines Glycerin".

Die Friedeberg'sche Arbeit, die vorstehend besprochen ist, wird mir noch wiederholt Gelegenheit geben, auf sie zurückzukommen.

Bereits vor einigen Jahren schien ein grosser Fortschritt in der Glycerin-Bestimmung durch die

### Methode von Dietz[2])

1) z. B. Author, Repert. der analyt. Chemie: Scalweit, ebenda.
2) Zeitschr. für physiol. Chemie 11, 472 (1887).

erreicht zu sein, welche sich auf die von Baumann[1]) gemachte Beobachtung gründet, dass das Glycerin, in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, ein festes, meistentheils aus Glycerin-Dibenzoat bestehendes, Estergemisch liefert.

Um das Glycerin in dieser Form im Wein, Bier und dergl. zu bestimmen, soll man nach Dietz[2]) folgendermassen verfahren:

„20 ccm Wein werden nach dem Entgeisten mit etwas überschüssigem Kalk zur mässigen Trockne eingedampft, der Rückstand mit 20 ccm 96% Alkohols in der Wärme ausgezogen. Nach dem Erkalten setzt man 30 ccm wasserfreien Aether zu, filtrirt und wäscht mit Alkohol-Aether (2 : 3) aus. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels löst man das Glycerin in Wasser so, dass 0,1 Glycerin in zehn beziehungsweise zwanzig ccm Wasser gelöst ist. Diese Lösung wird mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm Natronlauge (10%) versetzt und zehn bis fünfzehn Minuten ohne Unterbrechung geschüttelt. Die sich abscheidende Benzoylverbindung wird auf getrocknetem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und zwei bis drei Stunden bei 100° C. getrocknet.

0,1 Glycerin entspricht = 0,385 gr Estergemenge.

Bei Süssweinen ist obigem Weine mit dem Kalke noch ein Gramm Sand zuzusetzen, ferner sind die Alkohol-Aether-Mengen zu verdoppeln.“

Durch das Dietz'sche Verfahren schien man gewissermassen in den Besitz des Ideals der Glycerin-Bestimmung gekommen zu sein, welches offenbar darin besteht, dass man das Glycerin in einer reinen Verbindungsform durch die einfachen Methoden des Fällens und Abfiltrirens isolirt.

Wie sich dieses Verfahren bewährt hat, darauf komme ich später bei meinen eigenen Versuchen zu sprechen.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 19. 3221.
2) Vierteljahrsschr. f. Nahrungsmittel-Chemie 2. 270 (1887)

An dieser Stelle muss ich noch einer neueren Glycerin-Bestimmungs-Methode Erwähnung thun, die einen anderen beachtenswerthen Gedanken enthält, es ist dies die

### Methode vom Grafen H. v. Törring[1]).

Diese Methode, deren wesentlichstes Moment darin beruht, dass das Glycerin nicht, wie bei den vorhergehenden Verfahren, bloss durch Extraktion, sondern schliesslich auch noch durch Destillation abgeschieden wird, gründet sich auf folgende Thatsachen:

1. Eine Glycerin-Lösung lässt sich bis auf einen Wassergehalt von etwa 50 % eindampfen, ohne dass sich eine Spur Glycerin dabei verflüchtigt. Die Hauptmenge des noch vorhandenen Wassers kann von gebranntem Gyps bei gewöhnlicher Temperatur als Krystallwasser gebunden und so eine pulverige, gut extrahirbare Masse gewonnen werden, der das Glycerin, mehr oder weniger verunreinigt, in bekannter Weise zu entziehen ist.

2. Die Flüchtigkeit des Glycerins kann zur Trennung desselben von nicht flüchtigen Stoffen durch Destillation unter geeigneten Bedingungen benutzt werden und zwar durch Destillation im luftverdünnten Raume.

3. In der durch Destillation erhaltenen wässrigen Glycerin-Lösung soll das Glycerin durch geeignete Methoden bestimmt werden.

v. Törring hält die Methode, das Glycerin als Benzoesäureäther abzuscheiden, für geeignet.

Ebenso eigne sich das Destillat, und zwar in vollkommener Weise, zur Bestimmung des Glycerins nach Fox-Wanklyn, Legler und Hehner. Indessen verdiene die Methode von Dietz, bei der das Glycerin in Gestalt einer unlöslichen Verbindung abgeschieden wird, den Vorzug.

Die Ausführung der Glycerin-Bestimmung im Biere und in Weinen mit über 5 % Extrakt ist nach v. Törring in folgender Weise auszuführen:

50 ccm Bier, beziehungsweise 15 ccm Wein werden auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm eingeengt, nach

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1889. 362.

dem Erkalten mit fünfzehn Gramm gebranntem Gyps allmählich vermischt, die zu erhärten beginnende Masse gut verrührt, und das schliesslich erhaltene Pulver im Heberextraktionsapparate — also heiss — sechs Stunden lang mit absolutem Alkohol ausgelaugt.

Statt dessen empfiehlt es sich auch 15 ccm Wein oder 50 ccm Bier, auf 20 ccm eingeengt, in zwei 50 ccm lange Filtrirpapierstreifen aufzusaugen, indem man diese durch die in einer möglichst flachen Schale befindliche Flüssigkeit hindurchzieht, und den mit etwas Wasser aufgenommenen Schalenrückstand demselben Processe des Durchziehens unterwirft. Die bei 40° getrockneten zusammengerollten und in eine Papierhülse gesteckten Papierstreifen werden vier Stunden im Heberextraktionsapparate mit absolutem Alkohol ausgelaugt.

Der alkoholische Auszug wird, um eine Verflüchtigung des Glycerins zu verhindern, mit 15—25 ccm Wasser versetzt, bis zur völligen Verjagung des Alkohols erhitzt und die restirende wässerige Glycerin-Lösung destillirt.

Bei Weinen unter 5% Extrakt-Gehalt vereinfacht sich das Verfahren dadurch, dass die eben beschriebene Reinigung nicht nothwendig ist, es wird hierbei nur auf eine vollkommene Entfernung des Alkohols Bedacht zu nehmen sein. Die Destillation des Glycerins nahm v. Törring in folgender Weise vor:

Eine ungefähr 100 ccm fassende Retorte mit Tubulus, die in einem kleinen Luftbade aus Eisenblech ruht, ist mit ihrem Halse in einen kleinen Liebig'schen Kühler gesteckt. Das nach abwärts gebogene Ende der inneren Kühlröhre geht durch einen luftdichten Gummistopfen in einen dickwandigen Erlenmeyer'schen Kolben, der anderseits durch ein Knierohr mit der Wasserluftpumpe in Verbindung steht, dazwischen ist ein Quecksilber-Manometer eingeschaltet.

Nachdem die wässrige Glycerin-Lösung in die Retorte gebracht ist, wird das Luftbad angeheizt, der Kühler in Bewegung gebracht und bei 150—170° C. destillirt, bis alles Wasser übergegangen ist, dann stellt man die Luftpumpe an und steigert die Temperatur auf 190—210° C.

Nach Verlauf einer Stunde löscht man die Flamme, kühlt das Luftbad durch Abnahme des Deckels rasch ab und löst die Verbindung mit der Luftpumpe. In die Retorte lässt man durch eine Pipette 3—4 ccm Wasser einfliessen, verschliesst dieselbe und destillirt ohne Luftpumpe bei 150—170° C. das Wasser ab. Das Kühlrohr spült man, falls es nöthig erscheint, mit der Spritzflasche nach.

Obige Methoden zur Bestimmung von Glycerin im Wein sind nicht die einzigen, wohl aber diejenigen, welche am meisten im Vordergrunde des Interesses gestanden haben, resp. noch stehen, so dass ich mich in Bezug auf einige andere Glycerin-Bestimmungs-Methoden, soweit sie bei Wein angewandt worden sind, auf eine kurze Erwähnung beschränken kann; so zum Beispiel die auf Angaben von Muter ruhende Methode von Kayser[1]), die auch Aufnahme in ein weit verbreitetes Buch[2]) gefunden hat.

Sie gründet sich auf die (z. B. auch den Zuckerarten und der Weinsäure zukommende) Eigenschaft des Glycerins, bei Gegenwart von Aetzkali Kupferoxyd in Lösung zu halten und läuft schliesslich darauf hinaus, dass man in der alkalischen Glycerin-Kupferlösung den Kupfergehalt ermittelt und aus demselben das vorhanden gewesene Glycerin berechnet.

Die zweite, hier noch namhaft zu machende Methode ist die von Scalweit[3]), welcher die Endbestimmung des Glycerins mittelst des Refraktometers vorzunehmen empfahl, ein Gedanke, der mir Berücksichtigung zu verdienen scheint.

Bei meinen Versuchen kam es mir hauptsächlich darauf an, das Glycerin aus dem Weine erst in eine reine wässrige Lösung überzuführen, um es dann in derselben möglichst genau quantitativ zu bestimmen.

Deshalb gestatte ich mir, ehe ich zu meinen Versuchen selbst übergehe, ganz kurz die verschiedenen Methoden anzuführen, die in den letzten Jahren zur quan-

1) Repert. der analyt. Chemie 1882. No. 23.
2) Dietzsch, Die Nahrungsmittel und Getränke. 4. Aufl.
3) Repert. der analyt. Chemie 6. 183.

titativen Glycerin-Bestimmung in Lösungen, Fetten u. s. w. vorgeschlagen und discutirt worden sind, um dann einige davon zu besonderer Prüfung für meine Zwecke auszuwählen.

Für den Fall, dass es gelang, das Glycerin auf eine von der gegenwärtigen abweichende Art und Weise aus dem Weine abzuscheiden und in eine ganz reine wässrige Lösung von genügender Concentration überzuführen, lag es nahe, den Glycerin-Gehalt dieser Lösung und somit auch denjenigen des Weines durch

I. Physikalische Methoden

zu bestimmen, welche darin bestehen, dass man entweder das specifische Gewicht oder den Brechungsexponenten der betreffenden, aus dem Weine erhaltenen, reinen wässrigen Glycerin-Lösung ermittelt und den, der gefundenen Zahl entsprechenden, Glycerin-Gehalt aus einer Tabelle von Lenz, Strohmer u. a. abliest, ein Weg, der bereits von Scalweit[1]) beschritten wurde, nur dass dieser die Glycerin-Bestimmung auf optischem Wege mit der etwas modificirten Reichsvorschrift combinirte und aus diesem Grunde keine ganz reinen Glycerin-Lösungen zur Untersuchung brachte.

II. Gewichtsanalytische Methode.

Nachdem man das Trocknen des aus dem Weine isolirten Glycerins nicht mehr, wie es die Reichsvorschrift verlangt, in Wägegläschen, sondern in langhalsigen Kölbchen vornimmt, sind angeblich die Glycerin-Verluste bei der gewichtsanalytischen Methode beseitigt oder doch mindestens auf ein erträgliches Mass zurückgeführt.

Schon Clausnitzer[2]) gab an, dass wasserhaltiges Glycerin im Kölbchen bei 100 bis 110° C. rasch bis zu einem constanten Gewichts-Verluste von 1—1,5 mg pro Stunde getrocknet werden kann, und neuerdings fand Grünwald[3])

1) Rep. der analyt. Chemie 6. 183. nach Chem. Central-Blatt. 1886. 541.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1882, 21.

3) Inaug.-Dissert. Jena 1889.

dass man alkoholisches Glycerin durch neun bis zehnstündiges Trocknen bei 95° C. in Kölbchen (mit 12 ccm langem und 1,3—1,5 ccm weitem, durch Glasstöpsel verschliessbarem Halse) trocknen kann, „ohne dabei irgend einen nennenswerthen Verlust an Glycerin zu erleiden."

Auch Friedeberg[1]) hat einen günstigen Einfluss auf die Resultate der Reichsmethode constatirt, wenn er das Glycerin, statt in den vorgeschriebenen Wägegläschen, in langhalsigen Kölbchen trocknete.

## III. Methoden, welche auf der Bildung von Glycerin-Verbindungen mit Metalloxyden beruhen.

Aehnlich, wie die Zuckerarten, denen es ja als mehratomiger Alkohol chemisch nahe steht, besitzt das Glycerin die Eigenschaft, sich mit Metalloxyden zu verbinden, ein Umstand, den man auch zur quantitativen Glycerin-Bestimmung zu verwerthen gesucht hat. Ausser der hierher gehörigen und bereits oben erwähnten Methode von Muter, modificirt von Kayser, ist an dieser Stelle die Methode von Morawski[2]) namhaft zu machen, welche darin besteht, dass man die alkoholische Glycerin-Lösung über einer dem Gewichte nach genau bekannten Menge bei 130—140° getrockneten Bleioxyds im Porzellantiegel eindampft, die Masse dann wieder trocknet und aus der Gewichtszunahme die auf Rechnung eines, bei der angedeuteten Behandlung entstandenen, nicht flüchtigen Bleiglycerinates kommt, das Glycerin berechnet.

Morawski bezweckt damit eine einfache Gehaltsbestimmung für Handelsglycerin, und zu demselben Zwecke habe ich sein Verfahren gelegentlich auch bei meinen Untersuchungen mit berücksichtigt, doch waren die Ergebnisse wenig befriedigend.

---

1) Inaug.-Dissert. Berlin 1890.
2) Chemik.-Zeit. 13. 431. (1889).

## IV. Oxydations-Methoden.

Ein nicht geringer Theil der bei meiner Arbeit in Betracht kommenden Literatur beschäftigt sich mit der Bestimmung des Glycerins durch Oxydation.

Ich erwähne da zuerst ein Verfahren, von dem ich selbst bei meinen Versuchen ausgiebigen Gebrauch gemacht habe, nämlich das Verfahren von Fox und Wanklyn[1]), bezugsweise von Benedict und Zsigmondi[2]), welches darauf beruht, dass das Glycerin in alkalischer Lösung durch Permanganat im Sinne folgender Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$$

zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt und in der letzteren Form bestimmt wird.

Die absolute Brauchbarkeit dieser Methode vorausgesetzt, verdient sie für die Zwecke der vorliegenden Arbeit volle Beachtung, weil das nach dieser Methode zu bestimmende Glycerin nur von solchen Beimengungen aus dem Weine frei zu sein braucht, welche unter den hier innegehaltenen Oxydations-Bedingungen Oxalsäure liefern.

Nicht so verhält es sich bei der von mir ebenfalls eingehend geprüften und deshalb später zu beschreibenden Methode von Planchon[3]), bei welcher das Glycerin in saurer Lösung vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, und das zuerst genannte Oxydationsproduct durch Wägung bestimmt wird.

Diese Methode steht und fällt mit der Frage, ob es möglich ist, das Glycerin aus Wein von allen oxydablen Stoffen vollständig quantitativ zu trennen, worüber von mir besondere Versuche angestellt worden sind.

Prinzipiell gleich dem Planchon'schen Verfahren ist die zuerst von Legler[4]) auf die Glycerin-Bestimmung im

---

1) Orig. Chem. News 53. 15. Referat Zeitschr. f. analyt. Chemie 25. 587. 1886.

2) Chem.-Zeit. 9. 975. No. 53. 1885.

3) Comptes rendus 107, 246 und Zeitschr. f. analyt. Chemie 28. 356.

4) Repert. d. analyt. Chemie 1886. 630.

Weine angewandte Chromatmethode, nach welcher das Glycerin durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, entsprechend der Gleichung:

$$3\,C_3H_8O_3 + 7\,K_2Cr_2O_7 + 28\,H_2SO_4 = 9\,CO_2 + 40\,H_2O + 7\,K_2SO_4 + 14\,Cr_2(SO_4)_3,$$

bis zu den Endprodukten $= CO_2$ und $H_2O$ oxydirt wird.

Auch dieses Verfahren ist an die, vielleicht überhaupt nicht erfüllbare, Bedingung geknüpft, dass es gelingt, das Glycerin aus dem Weine in eine reine, ausserdem keinerlei oxydirbare Weinbestandtheile enthaltende wässrige Lösung überzuführen.

Dasselbe gilt natürlich von allen auf derselben Grundlage ruhenden Glycerin-Bestimmungsmethoden, z. B. auch von der Hehner'schen [1]), bei welcher das Glycerin durch eine genau bekannte Menge überschüssigen Kaliumbichromats bei Gegenwart von Schwefelsäure oxydirt und aus der maassanalytisch festgestellten Menge des verbrauchten Kaliumbichromates berechnet wird.

Gläser und Morawski [2]) haben gefunden, dass das Glycerin durch Bleisuperoxyd in Gegenwart von ätzenden Alkalien im Sinne der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 3O = 3CH_2O_2 + 2H$$

unter Wasserstoffabspaltung zu Ameisensäure oxydirt wird. Gläser und Morawski, die übrigens nicht beabsichtigten, eine Methode zur Bestimmung des Glycerins auszuarbeiten, denen es vielmehr darauf ankam, die eigenthümliche Erscheinung des Auftretens von freiem Wasserstoff bei Gegenwart von Bleisuperoxyd zu erklären, haben zu diesem Zwecke obige Reaktion durch quantitative Bestimmung der dabei aus bestimmten Glycerin-Mengen erhaltenen Menge an Ameisensäure controllirt und dabei Resultate erhalten, die immerhin einen Versuch rechtfertigten, ob sich die von Gläser und Morawski beobachtete Thatsache vielleicht zu

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 28. 362. 27. 516–18.
2) Monatshefte für Chemie 1889. 578.

einer quantitativen Glycerin-Bestimmungs-Methode verwerthen liess.

Derartige Methoden werden, wie gesagt, bei der Glycerin-Bestimmung im Wein und ähnlichen Objekten erst dann ernstlich in Frage kommen, wenn es nachgewiesen sein wird, dass man den Glycerin-Gehalt der erwähnten Flüssigkeit thatsächlich quantitativ von allen sonstigen organischen Beimengungen trennen kann.

### V. Methoden, welche auf der Bildung von Glycerin-Estern beruhen.

Ausser der bereits oben erwähnten Methode von Dietz, bei welcher das Glycerin als Benzoat bestimmt wird, soll hier das Acetinverfahren von Benedict und Cantor[1]) genannt werden, wonach das Glycerin durch Essigsäureanhydrid in Triacetin übergeführt wird, dessen Menge man nach dem Verseifen massanalytisch feststellt.

Das Acetinverfahren ist zwar mehrfach[2]) gerühmt worden, doch habe ich dessen mögliche Anwendung in der Weinanalyse vorläufig nicht in den Bereich meiner Untersuchungen hineingezogen.

## Experimenteller Theil.

Meine Versuche gingen, wie schon angedeutet, darauf hinaus, das Glycerin aus dem Wein auf thunlichst leichte Weise quantitativ in eine reine wässrige Lösung überzuführen, um es darin genau bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke bedurfte ich zunächst einer, bei leichter Ausführung, möglichst empfindlichen Reaktion zum:

### Qualitativen Nachweis von Glycerin.

Die verschiedenen zum Nachweise von Glycerin empfohlenen Reaktionen[3]) beruhen darauf, dass das Glycerin:

---

1) Monatshefte f. Chemie 9. pag. 521.

2) O. Hehner, Chem.-Zeit. 1889. pag. 100. Lewkowitsch, Chem.-Zeit. 13. 93. Zeitschr. f. analyt. Chemie 28. 362.

3) Vergl. Donath u. Mayerhofer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 20. 379. 1881.

1. vermöge seiner Hydroxylgruppen aus Borax Borsäure frei macht und demgemäss eine mit Lakmus gebläute Boraxlösung röthet, oder eine mit Corallin geröthete Boraxlösung gelb färbt. (Hager.)

2. die Blaufärbung aufhebt oder verhindert, welche auf Zusatz von Eisenchlorid in einer verdünnten Carbolsäure-Lösung entsteht. (Barbsche.)

3. beim Schmelzen mit conc. Schwefelsäure und Phenolen Farbstoffe (Glyceride) liefert. (Reichl'sche Probe.)

4. die Fällung von basischen Antimon- und Wismuthsalzen verhindert oder beeinträchtigt, und

5. die Fällung gewisser Metalloxyde verhindert.

Diese Reaktionen sind aber theils nicht genügend charakteristisch, das heisst, nur bei Abwesenheit von Substanzen anwendbar, denen man gerade bei Untersuchung von Wein und dergl. begegnet, wie zum Beispiel Weinsäure, Zuckerarten, theils aber erwiesen sie sich für meine Zwecke zu wenig empfindlich; ich fand jedoch, dass man Glycerin in kleiner Menge auf Grund bereits bekannter Thatsachen sehr leicht in folgender Weise nachweisen kann:

1. Durch Permanganat bei Gegenwart von Natronlauge.

Versetzt man nämlich die zu prüfende, in einem weissen Schälchen befindliche, Flüssigkeit mit etwas Natronlauge und darauf mit einigen Tropfen verdünnter Permanganatlösung, so färbt sich die Flüssigkeit sofort mehr oder weniger intensiv grün und nimmt dann beim Erwärmen unter weiterem Zusatz einiger Tropfen Permanganatlösung eine gelbe bis gelbrothe Färbung an.

Im folgenden Absatz gebe ich das Verhalten des Permanganats in alkalischer Lösung zu Glycerin, Traubenzucker und Weinsäure der leichteren Übersicht wegen in Tabellenform an:

| | Glycerin. | Trauben-zucker. | Weinsäure. |
|---|---|---|---|
| Mit Natronlauge und Permanganat-Lösung in gleicher Weise behandelt. | | | |
| In der Kälte | Zuerst grün, dann gelbroth. | Zuerst grün, dann gelbroth. | Einige Zeit grün bleibend. |
| In gelinder Wärme. | Längere Zeit röthlich. | Gelbgrün, nach einiger Zeit gelb. | Einige Zeit grün bleibend. |

Gemisch von Glycerin und Traubenzucker.

| Mit Natronlauge und Permanganat-Lösung behandelt. | |
|---|---|
| In der Kälte: | Zuerst grün, dann gelbroth. |
| Bei gelinder Wärme: | gelbgrün. |

2. Durch Kupfersulfat und Natronlauge.

Die auf Glycerin zu untersuchende Lösung wird in einem Reagensglase oder in einem weissen Schälchen zunächst mit etwas Natronlauge und dann mit einigen Tropfen einer verdünnten (1 : 100) Lösung von Kupfersulfat versetzt.

Beim Schütteln beziehungsweise Umrühren bemerkt man, selbst wenn nur etwa 1 Milligramm Glycerin vor-

handen ist, eine deutlich lasurblaue Farbe der Flüssigkeit, die ganz unverkennbar ist, wenn man daneben einen blinden Versuch mit natronlaugehaltigem Wasser und Kupferlösung allein ausführt.

Das Verhalten des Kupfersulfats in alkalischer Lösung zu Glycerin, Traubenzucker und Weinsäure gebe ich in folgender Tabelle an:

| | Glycerin. | Traubenzucker. | Weinsäure. |
|---|---|---|---|
| Mit Kupfersulfatlösung und Natronlauge in gleicher Weise behandelt. | | | |
| In der Kälte. | Alle drei Körper verhalten sich gleich. | | |
| In gelinder Wärme. | Die Farbe der Lösung bleibt unverändert. | $CuSO_4$ wird reducirt zu hellrothem $Cu_2O$. | grünblau. |

Gemische von Glycerin und Traubenzucker verhalten sich wie Traubenzucker in der Wärme.

Glycerin, Traubenzucker und Weinsäure zeigen bei der Behandlung mit Palladiumchlorür in der Kälte keine Veränderung, in der Wärme färbt sich nur der Traubenzucker grüngelblich.

### Gehaltsbestimmung des Glycerins.

Um die von mir angestellten Versuche auch quantitativ controlliren zu können und mir gleichzeitig Rechenschaft darüber zu geben, nach welcher Methode man Glycerin in wässriger Lösung am genauesten bestimmen kann, musste zuerst der Gehalt des von mir benutzten Glycerins genau festgestellt werden.

Das zu allen Versuchen angewandte Glycerin entsprach den Anforderungen des Arzneibuches für das

Deutsche Reich mit Ausnahme der einzigen Bedingung, dass, wenn 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt und zu der siedenden Flüssigkeit alsdann drei Tropfen Silbernitratlösung hinzugefügt werden, nach fünf Minuten weder eine Färbung noch eine Abscheidung eintreten darf.

Die Gehaltsbestimmung meines Glycerins, welches als Glycerinum purissimum bezeichnet war, wurde auf drei verschiedene Weisen ausgeführt.

1. Es wurde das specifische Gewicht bestimmt, und zwar, um ganz sicher zu gehen, stellte ich dasselbe zuerst mit der Westphal'schen Waage, dann mit dem Piknometer und zuletzt probeweise mit dem Araeo-Piknometer von Eichhorn fest. Bei 14° C. fand ich dasselbe zu 1.2345, eine Zahl, welche nach der Tabelle von Lenz[1]) einem Gehalt an Reinglycerin = 87% entspricht.

Das Piknometer wog . . 8,503 Gramm,
es fasste an Wasser . . . 36,479 „
„ „ „ Glycerin . . 45,0338 „
36,479 / 45,0338 / 1,2345.

2. Wurde der Gehalt des käuflichen Glycerins an Reinglycerin aus dem, durch Elementaranalyse ermittelten, Kohlenstoff-Gehalte berechnet, wobei sich ergab:

I. 0,4062 Gramm käufliches Glycerin lieferten:
0,5094 Gr. $CO_2$
entsprechend: 34,19% C.

II. 0,6008 Gramm käufliches Glycerin lieferten:
0,7462 Gr. $CO_2$
entsprechend: 33,88% C.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| I. 34,19% C. | für |
| II. 33,88% C. | $C_3H_8O_3$ |
| Mittel 34,03% C. | 39,13% C. |

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 19. 302.

Hiernach ergiebt sich aus der Proportion:

$$39{,}13 : 100 = 34{,}03 : X$$

$$X = \frac{3403{,}00}{39{,}13} = 86{,}97\,\%,$$

dass das von mir untersuchte käufliche Glycerin einen Reingehalt von 86,97 % Glycerin hatte. Ich glaube jedoch, diese Zahl auf 87,0 % abrunden zu dürfen, weil die zweite Kohlenstoffbestimmung augenscheinlich etwas zu niedrig (0,31 %) ausgefallen ist, und die Zahl 87 in voller Uebereinstimmung sowohl mit dem aus dem specifischen Gewicht als auch mit dem aus dem Brechungsexponenten ermittelten Glycerin-Gehalt steht.

3. Kurz vor Abschluss meiner Untersuchungen hatte nämlich Herr Prof. Dr. Dorn hier die Güte, den Gehalt meines Präparates auf optischem Wege zu bestimmen und zwar fand er den Brechungsexponenten mittelst des Spektrometers zu 1,4567 bei 21° C. und für gelbes Licht, woraus sich ein Glycerin-Gehalt von 87 % nach der Tabelle von Lenz ergiebt.

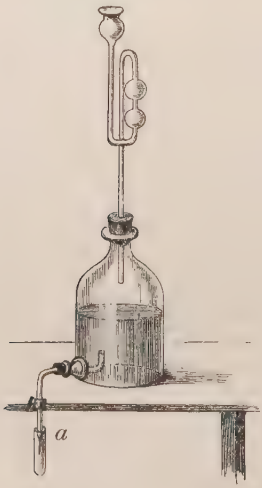
Mir war es leider nicht möglich, Untersuchungen auf optischem Wege zu bewerkstelligen, da mir die betreffenden Instrumente nicht zu Gebote standen.

4. Auch mit der früher erwähnten Methode von Morawski wurde ein Versuch zur Bestimmung des Glycerin-Gehaltes vorgenommen, indem eine Probe des käuflichen Glycerins, die genau abgewogen war, in Bleiglycerinat übergeführt wurde.

Das Resultat aber wich ganz erheblich von dem, oben übereinstimmend zu 87 % gefundenen, Reingehalt ab.

Diesen Reingehalt des käuflichen Glycerins habe ich nun bei meinen Untersuchungen als richtig zu Grunde gelegt und bemerke hier gleich ein für alle Mal, dass in den folgenden Tabellen unter der Rubrik „angewandtes Glycerin“ die unter obiger Annahme berechneten Mengen an „Reinglycerin“ zu verstehen sind.

Um einer Veränderung des zu meinen Versuchen dienenden Glycerins im Laufe längerer Zeit vorzubeugen und doch jeder Zeit beliebig Proben davon entnehmen zu können, brachte ich vor der Gehaltsbestimmung etwa fünfhundert Gramm des betreffenden Glycerins in das nachstehend skizzirte, ohne weiteres verständliche, Aufbewahrungsgefäss, dessen gebogene Trichterröhre reine concentrirte Schwefelsäure enthielt, welche die in die Flasche eintretende Luft von Staub und Feuchtigkeit befreite. Über die Spitze der mit einem Glashahn versehenen Ausflussröhre *a* war für gewöhnlich mittelst eines Gummiringes ein Gläschen geschoben.




Vor jeder Probenahme liess ich erst einige Tropfen ausfliessen und benutzte die folgende sicherlich mit der Luft in keine Berührung gekommene Menge zur Bestimmung.

Auf diese Weise war ich sicher, im Laufe der wochenlangen Versuche immer mit einem Glycerin von constantem Glycerin-Gehalt zu arbeiten.

Dass es wirklich der Fall gewesen ist, ergiebt sich daraus, dass die optische Gehaltsbestimmung, wie erwähnt, kurz vor Abschluss meiner Arbeit erfolgte und noch denselben Gehalt ergab, wie die früher ausgeführte Elementaranalyse.

Obiges vorausgeschickt, gehe ich zu einigen vergleichenden Glycerin-Bestimmungen, nach den, meiner Meinung nach, am meisten in Betracht kommenden Methoden, über.

## Vergleichende Untersuchungen über einige Glycerin-Bestimmungs-Methoden.

Zunächst möchte ich nur ganz gelegentlich einige Versuche erwähnen, die ich auf Grund der oben an-

gegebenen Gläser - Morawski'schen Arbeit angestellt habe, nur mit dem Unterschiede, dass ich an Stelle des Bleisuperoxyds das viel energischer wirkende Wasserstoffsuperoxyd angewandt habe.

Nach den Angaben von Gläser und Morawski nämlich, die ich zur Glycerin-Bestimmung benutzen wollte, geht die Oxydation des Glycerins durch Bleisuperoxyd sehr langsam vor sich. Die Ursache dieser trägen Oxydationswirkung glaubte ich in der festen Bindung des Sauerstoffs im Bleisuperoxyd suchen zu müssen.

Es handelte sich deshalb um einen anderen Körper, der den Sauerstoff leichter abgeben würde, und benutzte ich als solchen das Wasserstoffsuperoxyd.

Allerdings liess sich leicht nachweisen, dass beim Erwärmen von Glycerin mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Natronlauge reichliche Mengen an Ameisensäure entstanden waren; als aber bei quantitativen Versuchen die, aus bestimmten Mengen von Glycerin, entstandenen Mengen von Ameisensäure nach dem Übersättigen des Oxydationsgemisches mit Phosphorsäure abdestillirt und im Destillate massanalytisch bestimmt wurden, ergab sich stets ein erhebliches Deficit gegenüber der erwarteten beziehungsweise berechneten Menge von Ameisensäure.

Die betreffenden Versuche wurden nicht fortgesetzt, weil sie nach inzwischen anderweitig gemachten Erfahrungen voraussichtlich von keiner Bedeutung für meine Arbeit gewesen sein würden.

## Chromatverfahren.

Legler[1]) war es, der meines Wissens zuerst empfahl, das aus Wein und Bier in der üblichen Weise abgeschiedene Glycerin durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu oxydiren und aus der dabei ermittelten Menge von Kohlensäure zu berechnen.

Er führte diese Bestimmung in einem Will'schen Kohlensäurebestimmungsapparate aus, bei dem die Kohlen-

1) Repert. d. analyt. Chemie. 1886. 630.

säure aus der Gewichtsdifferenz des vor und nach der Operation gewogenen Apparates ermittelt wird.

Da bei der vollständigen Oxydation des Glycerins

$$C_3H_8O_3 + 7O = 3CO_2 + 4H_2O$$

ein Molekül Glycerin 3 Moleküle Kohlensäure liefert, so lässt sich der Glyceringehalt aus der gefundenen Kohlensäuremenge leicht berechnen, indem man die letztere mit 0,6969 (oder abgerundet mit 0,697) multiplicirt, denn:

$$\begin{array}{c} 132 \quad : \quad 92 = 1 : X \\ (3CO_2) \quad (C_3H_8O_3) \end{array}$$

$$X = \frac{92}{132} = 0{,}6969 \ldots$$

Legler fand, wie nicht anders zu erwarten war, bei Glycerin-Bestimmungen im Wein zu hohe Resultate und sah sich daher genöthigt, eine constante Correktur von 0,035 Gramm Glycerin pro 100 ccm Wein anzubringen.

In Uebereinstimmung hiermit fand Friedeberg[1]) „sehr gute Resultate, so lange es sich um wässrige Lösungen reinen Glycerins handelte", nämlich:

| Angewandtes: Glycerin | Gefundenes: |
|---|---|
| A. 0,5176 | 0,5138 |
| B. 0,5638 | 0,5690 |
| C. 0,4270 | 0,4300. |

Dagegen wurden für Weinglycerine zu hohe Werthe gefunden, die ausserdem noch bei analogen Versuchen schlecht unter einander stimmten.

Der erstere Fehler, die zu hohen Resultate, kommen auf Rechnung der unvollkommenen Trennung des Glycerins von anderen oxydablen Weinbestandtheilen nach der Reichsvorschrift.

War der Hauptzweck meiner Versuche, diese Trennung vollkommen quantitativ zu gestalten, erreicht, so verdiente die Legler'sche Methode wohl Beachtung und desshalb,

1) Dissert. Berlin 1890.

sowie zum Vergleiche mit dem weiter unten beschriebenen Planchon'schen Verfahren, nahm ich einige Versuche auch mit der Legler'schen Methode vor.

Der dabei benutzte Apparat war im Princip demjenigen ganz ähnlich, den ich später bei der Prüfung des Planchon'schen Verfahrens beschreiben werde.

Bei einer Reihe von Versuchen aber, die unter verschiedenen Bedingungen mit reinen wässrigen Glycerin-Lösungen ausgeführt wurden, fand ich im günstigsten Falle nur 91 % der angewandten Glycerin-Menge wieder.

Inzwischen hatten Parallelversuche mit der, auf gleichem Princip beruhenden, Planchon'schen Methode ergeben, dass diese hinsichtlich ihrer Ausführung den Vorzug der leichteren Ausführbarkeit vor dem Chromatverfahren besitzt. Ohne desshalb über das letztere auf Grund meiner Versuche ein definitives Urtheil abgeben zu wollen, habe ich die Oxydation des Glycerins durch Chromsäure zu Gunsten derjenigen durch Permanganat aufgegeben, wobei ich nicht unterlasse, darauf aufmerksam zu machen, dass Hehner [1]) das Chromatverfahren zur Bestimmung des Glycerins in eine maassanalytische Methode umgewandelt hat, welche aber den Uebelstand besitzt, dass zur Oxydation des Glycerins eine sehr starke Lösung von Dichromat und Schwefelsäure erforderlich ist, bei deren Abmessung Temperaturdifferenzen von 1° C. bereits einen Fehler von 0,05 % ausmachen.

### Methode von Planchon.

Dieselbe besteht darin, dass man das Glycerin in schwefelsaurer Lösung durch Permangat oxydirt, die Kohlensäure wägt und mit Hülfe derselben das Glycerin berechnet.

Nach Planchon's Angaben [2]) soll man zu diesem Zwecke hundert ccm der 0,5 % Glycerin enthaltenden wässrigen Lösung mit 4,2 Gramm gepulverten Permanganat

---

1) Chem.-Zeitung 1889. I. 213.

2) Comptes rendus 107. 246. Zeitsch. f. analyt. Chemie 28. 356.

und hundert ccm verdünnter Schwefelsäure (15 Gramm in 100 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur mischen und langsam erwärmen. Bei 40° C. tritt eine bei allmählich steigender Temperatur immer reichlicher werdende, aber ganz regelmässig zu Ende gehende Kohlensäure-Entwicklung ein.

Rücksichtlich der Art und Weise, wie man diese Kohlensäure bestimmt, lässt Planchon die Wahl frei, doch scheint es ihm am einfachsten, wenn „man die Kohlensäure in eine Reihe von Absorptionsapparaten eintreten lässt, von denen die ersten dazu bestimmt sind, die mitgerissene Feuchtigkeit zurückzuhalten, während die übrigen, welche mit Natronkalk gefüllt sind, die Kohlensäure aufnehmen sollen".

Grünwald [1]), welcher dieses Verfahren prüfte, hatte dabei zunächst mit Schwierigkeiten zu kämpfen, die darin bestanden, dass der sich aus dem erhitzten Oxydationsgemisch (namentlich beim lebhaften Kochen desselben zum Zweck der Austreibung der Kohlensäure) reichlich entwickelnde Wasserdampf die Trockenapparate in kurze Zeit unbrauchbar machte.

Dann aber fand er auch, dass sich Natronkalkröhren zur Absorption der Kohlensäure bei diesen Versuchen nicht eigneten und ersetzte sie desshalb durch einen mit Kalilauge (1 + 1) gefüllten Liebig'schen Kugelapparat.

Was den letzteren Einwand anbetrifft, so lasse ich dahingestellt, warum der sonst zu diesen Zwecken gebräuchliche Natronkalk den Dienst versagte, die ersterwähnten Schwierigkeiten aber, denen Grünwald bei der Absorption des Wasserdampfes begegnete, lagen augenscheinlich in der Unzweckmässigkeit seines Apparates, auf dessen Benutzung ich von vornherein verzichtet habe, da sich derselbe Zweck auf einfachere Weise erreichen liess.

Der von mir bei den Glycerinbestimmungen nach Planchon benutzte und in der Figur abgebildete Apparat ist

---

1) Dissert. Jena 1889. pag. 44 ff.

in der Hauptsache ein solcher, wie man ihn zu Kohlensäurebestimmungen verwendet.

Der 250 bis 300 ccm fassende Kolben *a* ist mit einem Stöpsel geschlossen, in dessen Bohrung ein kleiner Scheidetrichter *b* steckt, auf welchen später das mit grobem Natronkalk gefüllte Röhrchen *c* aufgesetzt wird. Seitlich ist in den Kolben *a* das gebogene, als Rückflusskühler wirkende, Rohr *d* eingefügt, an welches sich zunächst die leere U-Röhre *e* anschliesst. Diese steht wieder in luftdichter Verbindung mit der, concentrirte Schwefelsäure enthaltenden, Drechsel'schen Waschflasche *f*, die als Trockenvorrichtung dient, und an welche der, mit concentrirter Kalilauge gefüllte, vor dem Versuch genau gewogene, Liebig'sche Kugelapparat *g* angefügt ist, an den sich dann das, gleichfalls gewogene, mit Natronkalk gefüllte Rohr *h* anschliesst; *i* ist eine, als Aspirator dienende, Flasche, Scheidetrichter oder dergleichen

Dieser Apparat unterscheidet sich von dem von Grünwald angewandten und in seiner Arbeit abgebildeten Apparate dadurch, dass die Hauptmenge des bei der Operation entweichenden Wasserdampfes theils in dem, als Rückflusskühler wirkenden, Rohr *d*, theils in der leeren U-Röhre *e*, die man nach Bedarf auch noch durch Einsenken in Wasser kühlen kann, zurückgehalten wird, so dass die Luft beziehungsweise die Kohlensäure unmittelbar nach dem Verlassen der Röhre *e* in concentrirter Schwefelsäure getrocknet werden kann. Ausserdem macht der von mir an dem Apparat angebrachte Aspirator ein so intensives Kochen, wie es von Grünwald zur Austreibung der Kohlensäure aus dem Oxydationsgemische angewandt wurde, ganz überflüssig.

In der That hat sich die von mir getroffene Anordnung des Apparates bei meinen Versuchen bestens bewährt. Zuerst waren dieselben allerdings wenig befriedigend; sie fielen durchgängig zu niedrig aus und gaben Veranlassung, den Fehlerquellen nachzuspüren.

Dass diese nicht in dem Apparate selbst lagen, ergab sich zum Beispiel daraus, dass der Kohlensäuregehalt eines Mörtels im obigen Apparate genau übereinstimmend

gefunden wurde mit dem, im gebräuchlichen gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmungsapparate erhaltenen, Kohlensäuregehalte.

Weiter konnte man vermuthen, dass der Fehlbetrag an Glycerin vielleicht auf die Bildung intermediärer Oxydationsprodukte zu setzen sei, die sich mit Wasserdämpfen im U-Rohre *e* condensirt hatten und dadurch der weiteren Oxydation entzogen worden waren. Allein eine Untersuchung dieses Destillates aus *e* ergab, dass dasselbe neutral reagirte und auf Quecksilber und Silbersalze keinerlei reducirende Wirkung ausübte, wie es zum Beispiel Ameisensäure gethan haben würde; auch Permanganat in alkalischer, wie in schwefelsaurer Lösung zeigte keine fremden Beimengungen an.

Um endlich festzustellen, ob ein Bruchtheil des angewandten Glycerins vielleicht in Form von CO sich der Bestimmung entzöge, wurde bei den folgenden Versuchen in der U-Röhre *e* ein, mit verdünnter neutraler Palladiumchlorürlösung getränkter, Papierstreifen angebracht, der aber vollständig unverändert blieb.

Auffallend war bei allen diesen Vorversuchen die ziemlich rasche Entfärbung des Oxydationsgemisches unter Bildung eines braunen Schlammes (Mangansuperoxydhydrat). Der Fehler lag also wohl daran, dass die angewandte Permanganatmenge im Verhältniss zum angewandten Glycerin zu knapp bemessen war, und in der That zeigte sich bald, dass hierin der Fehler lag.

Das Glycerin gehört zu den Substanzen, welche durch Permanganat unter Abscheidung von Braunstein beziehungsweise Mangansuperoxydhydrat oxydirt werden und daher sehr viel Permanganat zur vollständigen Oxydation brauchen, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$3C_3H_8O_3 + 14KMnO_4 + 7H_2SO_4 = 9CO_2 + 19H_2O + 7K_2SO_4 + 14MnO_2,$$

die einen achtfachen Ueberschuss an Permanganat verlangt.

Um in dieser Beziehung vollständig sicher zu gehen, nahm ich später mindestens den zehnfachen Ueberschuss und erhielt von da ab gute Resultate.

Nach mehrfacher Variirung der Versuchsbedingungen wurde folgende Arbeitsweise als die beste gefunden und beibehalten:

In den Kolben *a* (vgl. Taf. 4, Fig. 1) wurde die wässrige Glycerin-Lösung von genau bekanntem Gehalt (0,3—0,5 Gramm Glycerin in 50—100 ccm Wasser enthaltend) gebracht und fünf bis zehn Gramm Permanganat in Substanz (nur ungefähr abgewogen oder in einem Cylinderchen abgemessen) zugesetzt.

Nachdem sich beim Umschwenken von dem Permanganat so viel gelöst hatte, dass die Flüssigkeit dunkelroth erschien, wurden durch den Scheidetrichter hundert bis hundertfünfzig ccm verdünnte Schwefelsäure (20 Gramm Schwefelsäure in 100 ccm Wasser enthaltend) unter Umschwenken zugesetzt. Sobald dieses geschehen ist, wird der Hahn des Scheidetrichters geschlossen und der Kolbeninhalt durch ein kleines Flämmchen erwärmt.

Alsbald beginnt auch schon die Gasentwicklung, wobei das Oxydationsgemisch sich trübt und das Aussehen von Blut annimmt, später nimmt der Kolbeninhalt, nachdem sich ein dicker schwarzbrauner Schlamm (Braunstein) abgeschieden hat, wieder die normale Farbe der schwefelsauren Permanganatlösung an, falls die Permanganatmenge ausreichend ist, d. h. wenn sie nach meinen Feststellungen mindestens 5 Gramm auf 0,3 Gramm angewandtes Glycerin beträgt. Tritt Entfärbung des Oxydationsgemisches ein, so kann man den Versuch meist noch retten, wenn man durch den Scheidetrichter kalt gesättigte wässrige Permanganatlösung zugiebt. Das Erhitzen des Kolbeninhaltes wird nun so geleitet, dass die Flüssigkeit in etwa einer Stunde in das Kochen kommt, die Gas-Entwicklung vollzieht sich dabei so ruhig und regelmässig, dass der Eintritt des Gases in den Liebig'schen Kugelapparat beziehungsweise die Absorption der Kohlensäure darin nicht rascher erfolgt, wie bei einer normalen Elementaranalyse.

Das Kochen setzt man nun so weit fort, als nöthig ist, um den Kolben *a* und das Rohr *d* mit Dampf auszuspülen, was geschehen ist, wenn das Rohr *d* bis in den absteigenden Schenkel heiss wird, so dass einige Tropfen Wasser in das Rohr *e* überdestilliren. Jetzt wird der Apparat mit dem Aspirator verbunden, und der Hahn des Scheidetrichters resp. Flasche geöffnet, nachdem auf denselben das Natronkalkröhrchen *c* aufgesetzt ist, welches die in den Apparat eintretende Luft von Kohlensäure befreit.

Nachdem so etwa eine halbe Stunde lang ein mässiger Luftstrom durch den ganzen Apparat hindurchgesaugt ist, nimmt man den Kugelapparat und das damit verbundene Natronkalkröhrchen ab und wägt.

Um nun aus der so ermittelten Menge von Kohlensäure den entsprechenden Glycerin-Gehalt zu finden, braucht man nur, wie ich schon oben beim Chromatverfahren angegeben habe, die gefundene Kohlensäuremenge mit 0,697 zu multipliciren.

Ich gehe nun zu den Resultaten über, die ich nach obiger Glycerin-Bestimmungs-Methode erhalten habe, wobei ich rücksichtlich der ersten Versuche, bei denen die Menge an Permanganat zu knapp bemessen worden war, nur bemerke, dass die durch jenes Versehen verschuldeten Fehler bis zu 50 % der angewandten Glycerin-Menge betrugen.

Die guten beziehungsweise brauchbaren Resultate sind aber folgende:

I. 0,3470 Gramm käufliches mit 0,3018 Gramm Reinglycerin in 100 ccm Wasser gelöst und, wie angegeben untersucht, lieferten 0,4282 Gramm $CO_2$ entsprechend 0,2984 Gramm Glycerin.

II. 0,3804 Gramm käufliches Glycerin mit 0,3310 Gramm Reinglycerin in 100 ccm Wasser gelöst etc., lieferten 0,4605 Gramm $CO_2$ entsprechend 0,3209 Gramm Glycerin.

III. 0,7816 Gramm käufliches Glycerin mit 0,6800 Gramm Reinglycerin wurden in 100 ccm Wasser gelöst; 50 ccm dieser Lösung mit 0,3400 Gramm Reinglycerin lieferten:

a) 0,4886 Gramm $CO_2$ entsprechend 0,3705 Gramm Glycerin,
b) diese Bestimmung misslang durch eine äussere Veranlassung.

IV. 1,3480 Gramm käufliches Glycerin mit 1,1727 Gramm Reinglycerin wurden in 200 ccm Wasser gelöst. Je 50 ccm dieser Lösung mit 0,2932 Gramm Reinglycerin lieferten:

a) 0,4105 Gramm $CO_2$ entsprechend 0,2861 Gramm Glycerin.
b) 0,3802 „ „ „ 0,2649 „ „
c) 0,3922 „ „ „ 0,2734 „ „

| In 100 ccm dieser Glycerin-Lösung | |
|---|---|
| waren enthalten: | wurden gefunden: |
| 0,5863 Gramm Glycerin | a) 0,5722 Gramm Glycerin |
| | b) 0,5298 „ „ |
| | c) 0,5468 „ „ |

Ich gebe nun in folgender Tabelle eine Uebersicht über diese Resultate:

| Lfde. No. | Angewandte Menge von Reinglycerin Gramm | Gefundene Menge $CO_2$ Gramm | Gefundene Menge Glycerin $CO_2 \times 0{,}697$ Gramm | Differenz + Gramm | Differenz − Gramm |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,3018 | 0,4282 | 0,2984 | — | 0,0034 |
| 2 | 0,3310 | 0,4605 | 0,3209 | — | 0,0101 |
| 3 | 0,3400 | 0,4886 | 0,3403 | 0,0005 | — |
| 4a | 0,2932 | 0,4105 | 0,2861 | — | — 0,071 |
| b | 0,2932 | 0,3802 | 0,2649 | — | 0,083 |
| c | 0,2932 | 0,3922 | 0,2734 | — | 0,098 |

Aus diesen Zahlen, die im Wesentlichen nur eine Bestätigung der Angaben von Grünwald und Friedeberg sind, geht hervor, dass man den Glycerin-Gehalt reiner verdünnter wässriger Lösungen sehr genau bestimmen kann. Dabei ist die Ausführung einer solchen Glycerin-Bestimmung nach Planchon, wenn der dazu erforderliche, übrigens sehr einfache, Apparat einmal zusammengestellt ist, so bequem und ohne besondere Aufsicht auszuführen, dass es sehr wünschenswerth wäre, wenn sich diese Glycerin-Bestimmung

auf die Ermittelung des Glycerin-Gehalts in Wein und dergleichen anwenden liesse. Dies ist jedoch so lange nicht möglich, als wir noch eine Methode entbehren, mittelst welcher man das Glycerin quantitativ von allen übrigen oxydablen Weinbestandtheilen trennen kann, ein Punkt, auf den ich später eingehender zu sprechen komme.

Bevor ich weiter gehe, will ich noch erwähnen, dass man die Kohlensäure bei obigen Verfahren, statt durch Wägung, auch massanalytisch bestimmen kann.

Zu diesem Zwecke verband ich bei obigem Apparate die Trockenflasche *f* mit einem Absorptionsgefäss, welches genau eingestelltes Barytwasser enthielt und gegen das Eindringen von atmosphärischer Kohlensäure durch ein Natronkalkrohr gesichert war. Nach Beendigung des Versuches wurde das Baryumcarbonat abfiltrirt, und ein Theil des Filtrates mit Normalschwefelsäure titrirt.

Diese Modifikation des Planchon'schen Verfahrens bietet jedoch weder in Bezug auf die Ausführung, noch im Hinblick auf die Genauigkeit der Resultate nennenswerthe Vorzüge vor der Bestimmung der Kohlensäure durch Wägung.

Endlich haben Cross und Bevan[1]) vorgeschlagen, die Kohlensäuremenge (welche beim Chromatverfahren erhalten wird) in Gasform zu messen.

Ich gehe nun zu meinen Erfahrungen mit der

Methode von Fox-Wanklyn
bezw. Benedict-Zsigmondy

über, von der ich den ergiebigsten Gebrauch gemacht habe, weil sie nicht eine so grosse Reinheit der zu untersuchenden Glycerin-Lösung erfordert, wie das Planchon'sche Verfahren, bei welchem alle oxydablen Beimengungen des Glycerins als solches in Anrechnung kommen.

Wie ich schon erwähnte, beruht das hier in Frage stehende Verfahren der Glycerin-Bestimmung auf der

---

1) Chem. News 55. 2. Aus Zeitschrift für analyt. Chemie 27. 517.

Thatsache, dass diese Substanz in alkalischer Lösung zu Oxalsäure oxydirt wird:

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O.$$

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf die Glycerin-Bestimmung in Wein und ähnlichen Flüssigkeiten hat man also nur dafür zu sorgen, dass das aus Wein etc. abgeschiedene Glycerin keine solche Beimengungen enthält, welche unter den angegebenen Verhältnissen Oxalsäure liefern.

Dieser Forderung ist aber, wie sich voraussagen lässt, leicht zu entsprechen, mir kam es vor allem darauf an, festzustellen, ob das Benedict-Zsigmondy'sche Verfahren ebenso genaue Resultate liefert, wie ich sie bei der Planchon'schen Methode oben erhalten habe.

Die genannten Forscher haben nach ihrer Methode — eine Modifikation der Fox-Wanklyn'schen [1]) Methode „sehr befriedigende" Resultate erhalten, wenn sie gewisse Vorbedingungen, die von mir ebenfalls berücksichtigt worden sind, innehielten.

Hehner [2]) dagegen behauptet mit der Permanganatmethode nach Benedict-Zsigmondy — allerdings bei Bestimmung des Glycerins in Seifenlaugen und in Rohglycerinen — niemals genaue Resultate erhalten zu haben.

Friedeberg [3]) citirt diese Methode nur; Grünwald [4]) aber hat sie zum Gegenstand der Prüfung gemacht, ist dabei auf einige Schwierigkeiten gestossen, hat aber schliesslich durchschnittlich gute Resultate erhalten.

Nach der Vorschrift von Benedict-Zsigmondy soll man 200—500 ccm der 0,2 bis 0,5 Gramm Reinglycerin enthaltenden wässrigen Lösung mit zehn Gramm Aetzkali (alcoh. bis depurat.) bei gewöhnlicher Temperatur (nicht in der Wärme) mit soviel 5% — Permanganatlösung ver-

---

1) Chem. News 53. 15. nach Zeitsch. f. analyt. Chemie 25. 587. (1886).

2) Journ. Soc Chem. Ind. 1889 nach Chemiker-Zeitung 1889. 1. 213.

3) Dissert Berlin 1890. 38.

4) Dissert. Jena 1889.

setzen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist.

Dann wird zum Kochen erhitzt, wobei sich Mangansuperoxyd ausscheidet und die Flüssigkeit roth färbt.

Dieser Niederschlag soll, nachdem die Flüssigkeit durch schweflige Säure entfärbt ist, abfiltrirt und ausgewaschen werden, ein Punkt, der wegen der voluminösen Beschaffenheit des Manganniederschlages sehr misslich ist.

Grünwald machte deshalb den Vorschlag, das Abfiltriren und Auswaschen dieses Niederschlages dadurch zu vermeiden, dass die mit schwefliger Säure entfärbte alkalische Flüssigkeit noch mit soviel stark gesättigter Lösung von schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur versetzt wird, bis der Niederschlag sich beim Umrühren vollständig klar löst. Dabei stellte sich aber als ein weiterer Uebelstand der ein, dass bei der Fällung der so behandelten Flüssigkeit mit Kalksalz neben Kalkoxalat sehr reichliche Mengen von Gyps zur Abscheidung gelangten, welche die Oxalsäurebestimmung durch Titration mit Permanganat nach Grünwald's Ansicht unmöglich machten.

Dem Vorschlage von Grünwald, den Mangan-Niederschlag durch Ueberschuss von schwefliger Säure vollständig zu lösen, bin ich gefolgt, kann ihm aber rücksichtlich des letzten Punktes nicht beistimmen, dass sich in dem Gemische von Gyps und Kalkoxalat das letztere nicht ohne weiteres bestimmen liesse. Freilich auf eine vollständige Lösung solcher Mengen Gyps in verdünnter Schwefelsäure muss man verzichten; eine solche Lösung ist aber auch gar nicht nothwendig, sondern es genügt, das Kalksalzgemisch mit verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen und mit Permanganat zu titriren.

Bei sehr oft wiederholten Versuchen gelangte ich zu folgender Arbeitsweise mit dem Benedict-Zsigmondy'schen Verfahren:

Die etwa 0,2 bis 0,5 Gramm Glycerin enthaltende und etwa 200 ccm betragende Flüssigkeit wurde mit zehn bis zwölf Gramm Aetzkali (welches oxalsäurefrei befunden war) versetzt und nach erfolgter Lösung und Abkühlung

mit soviel Permanganatlösung vermischt, bis bleibend rothviolette Färbung einen Ueberschuss des Oxydationsmittels anzeigte.

Dann erhitzte ich das Gemisch auf einer Asbestpappe langsam zum Kochen, erhielt es etwa eine halbe Stunde lang bei dieser Temperatur und behandelte es dann noch heiss mit $SO_2$ Gas, bis nicht nur die Lösung entfärbt, sondern auch der schlammige Manganniederschlag vollständig aufgelöst war.

Die Behandlung mit $SO_2$ nahm ich einfach so vor, dass dieses Reduktionsmittel in Gasform eingeleitet wurde, zu welchem Zwecke ich es nach Thiele[1]) unter Benutzung von dessen Apparat aus technischem Natriumdisulfit und concentrirter Schwefelsäure entwickelte.

Aus einem Kugeltrichter fliesst concentrirte Schwefelsäure in eine Woulff'sche Flasche, die eine Lösung von dischwefligsaurem Natrium enthält. Das entwickelte Gas passirt eine Waschflasche und wird dann direkt in die zu entfärbende Flüssigkeit geleitet.

Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden war, wurde dieselbe mit Essigsäure versetzt und so lange erhitzt, bis jeglicher Geruch nach schwefliger Säure verschwunden war; hierauf ist besonders Werth zu legen, da die schweflige Säure lösend auf das Calciumoxalat einwirkt. Die noch heisse Lösung wurde dann mit Chlorcalcium gefällt. Den entstandenen Niederschlag, der ausser Calciumoxalat stets viel Gyps enthielt, sammelte ich auf einem Asbestfilter und wusch ihn so lange mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht mehr reducirte.

Schliesslich wurde der Niederschlag sammt dem Asbest in eine Schale hineingespült und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bei Kochhitze mit Kaliumpermanganatlösung titrirt, welche auf Normaloxalsäure eingestellt war.

---

1) Liebig's Annalen der Chemie 253. 243.

Da nach der oben angeführten Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O$$

ein Molekül Glycerin einem Molekül Oxalsäure entspricht, so findet man den Glycerin-Gehalt einfach durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl ccm Permanganatlösung mit deren auf Oxalsäure eingestellten Titer [1]).

Ich lasse hier zunächst die Ergebnisse folgen, welche ich bei Anwendung des Benedict-Zsigmondy'schen Verfahrens auf wässrige Glycerin-Lösungen von genau bekanntem Gehalt erzielt habe. Der Uebersicht wegen stelle ich dieselben gleich in Tabellenform auf:

| Lfde. No. | Angewandte Menge von Reinglycerin | Anzahl der verbrauchten ccm Permanganatlösung | Titer der Permanganat Lösung | Gefundene Menge Glycerin | Differenz + | Differenz − |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,491 | 57,9 | 1 ccm Permang.-Lös. = 0,0084 gr Glycerin | 0,486 | | — 0,005 |
| 2 | 0,286 | 34 | „ | 0,2856 | | — 0,0004 |
| 3 | 0,272 | 32 | „ | 0,269 | | — 0,003 |
| 4 | 0,297 | 5,2 | „ | 0,29568 | | — 0,0013 |
| 5 | 0,4832 | 57,3 | „ | 0,4813 | | — 0,0019 |
| 6 | 0,2831 | 33,6 | „ | 0,28224 | | — 0,0086 |
| 7 | 0,2564 | 29,7 | „ | 0,2495 | | — 0,0069 |
| 8 | 0,174 | 20,2 | „ | 0,1697 | | — 0,0043 |
| 9 | 0,249 | 28,9 | „ | 0,2427 | | — 0,0063 |
| 10 | 0,249 | 116 | 1 ccm Permang. = 0,0021 | 0,2436 | | — 0,0054 |
| 11 | 0,249 | 117 | „ | 0,2457 | | — 0,0033 |
| 12 | 0,336 | 159 | „ | 0,3339 | | — 0,0021 |
| 13 | 0,336 | 159 | „ | 0,3339 | | — 0,0021 |
| 14 | 0,336 | 157 | „ | 0,3297 | | — 0,0063 |
| 15 | 0,282 | 133 | „ | 0,2793 | | — 0,0027 |
| 16 | 0,282 | 117 | 1 ccm Permang = 0,0024 | 0,2808 | | — 0,0012 |

1) Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass 90 Theile Oxalsäure 92 Theilen Glycerin entsprechen

90 — : 92 = 0,0083 — : x . = 0,0084 Glycerin.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass obiges Verfahren recht brauchbare Resultate giebt, in seiner Ausführung aber ist es umständlicher, als das Verfahren von Planchon.

Endlich habe ich auch noch das

Benzoylchlorid-Verfahren von Dietz

in den Bereich meiner Versuche gezogen, um die von Dietz und anderen Forschern über diese Methode gemachten Angaben zu prüfen.

Ich verfuhr in folgender Weise:

In ein Präparatenglas wurden zu 0,1 Glycerin 35 ccm 10% Natronlauge und 3 bis 5 ccm Benzoylchlorid gegeben. Die Anwendung von 3 ccm Benzoylchlorid halte ich bei 0,1 Glycerin für genügend, da nachher im Filtrate kaum geringe Spuren Glycerin nachgewiesen werden konnten. Diese Mischung wurde dann einige Minuten in Eiswasser gestellt und nach Verlauf von fünf Minuten ebendieselbe Zeit kräftig umgeschüttelt. Ein zweimaliges Kühlen und zehn Minuten langes Schütteln genügte stets zur Abscheidung des Estergemenges, das sich nach Art der benzoesauren Salze in krümlichen Stückchen abschied. Eine Hauptbedingung zum schnellen und sicheren Arbeiten, namentlich aber zur Erlangung eines guten Resultates ist eine häufige Abkühlung in Eiswasser; eine Vernachlässigung dieser Bedingung bewirkt stets ein längeres Ausschütteln und die Abscheidung einer schmierigen Masse, die sich schwer aus dem Glase entfernen lässt. Das erhaltene Estergemenge wurde nun auf ein getrocknetes und dann gewogenes Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis durch Silbernitrat im Waschwasser keine Opalisation mehr eintrat.

Sobald das Filter vom Waschwasser befreit war, wurde dasselbe sammt dem Inhalt in einen gewogenen Porzellantiegel oder Trockengläschen gebracht und in einem Wassertrockenschrank bei 98° zwei Stunden lang getrocknet. Das Estergemenge schmilzt bei über 40° C. und fand sich nach dem Trocknen im Filter vertheilt. Nach dem Erkalten im Exsiccator wurde zur Wägung geschritten. Ich erhielt unter den angebenen Bedingungen

aus 0,1 Gramm Glycerin 0,395 Glycerinbenzoat, welches zwar ein Gemisch von Di- und Tribenzoat ist, nach Dietz aber eine constante Zusammensetzung haben soll.

Bei analogen Versuchen fand Friedeberg

0,378 — 0,346 — 0,381 Gramm

jenes Estergemenges; es gilt dies aber nur für ganz reine wässrige Glycerin-Lösungen und selbst bei solchen erhielt ich, wenn die Glycerin-Mengen mehr als 0,2 betrugen, keine proportionale Vermehrung des Estergemisches.

Überhaupt ist der Umstand, dass der Benzoylniederschlag kein einheitlicher Körper ist, nicht geeignet, um grosses Vertrauen zu erwecken, so dass man die Dietz'sche Methode immer nur bedingungsweise wird benutzen können.

Dass sie sich vorläufig für Glycerin-Bestimmungen im Wein gar nicht brauchbar erwiesen hat, liegt daran, dass bei solchen Versuchen in der Regel kein reines Glycerin, sondern das Glycerin im Sinne der Reichsvorschrift zur Anwendung kam.

Wenn ich meine Erfahrungen über die verschiedenen, von mir zunächst auf wässrige Glycerin-Lösungen angewandten, Bestimmungs-Methoden zusammenfasse, so komme ich zu dem Schluss, dass sich zur Endbestimmung des Glycerins im Wein in erster Linie das Benedict-Zsigmondy'sche Verfahren eignet, weil es an den Reinheitsgrad des aus Wein ausgeschiedenen Glycerins noch verhältnissmässig geringe Anforderungen stellt. Die anderen Methoden aber, nämlich die physikalische (mittelst specifischen Gewichts und Brechungsexponenten), ferner die gewichtsanalytische, sowie die Planchon'sche und auch die Dietz'sche Methode, sind nur dann für die Anwendung auf Wein etc. brauchbar, wenn es gelingt, das Glycerin frei von anderen Weinbestandtheilen zu erhalten. In diesem Falle würde wohl eine Auswahl aus den zuletzt erwähnten Methoden zu Gunsten des physikalischen und des Planchon'schen Verfahrens zu treffen sein.

Diese Versuche führen mit Nothwendigkeit dahin: den schlimmsten Punkt der Glycerin-Bestimmung im Wein,

d. i. die Abscheidung und Trennung des Glycerins von den übrigen Weinbestandtheilen, zu verbessern, und hierauf habe ich bei meiner Arbeit gerade besonderen Werth gelegt.

Von vornherein war ich nicht im Zweifel darüber, dass eine andere, als die jetzt übliche, Methode der Abscheidung des Glycerins aus dem Wein nur auf die Flüchtigkeit dieser Substanz gegründet werden kann, und es fragt sich nur, wie die Destillation des Glycerins aus dem Wein am zweckmässigsten quantitativ bewerkstelligt werden kann.

## Die Abscheidung des Glycerins durch Destillation.

Es giebt zwei Möglichkeiten, das Glycerin zu destilliren, entweder im luftverdünnten Raume oder unter gewöhnlichem Druck mit Hülfe gespannter beziehungsweise überhitzter Wasserdämpfe.

Den ersteren Weg hat Graf v. Toerring beschritten, dessen Verfahren ich bereits oben angedeutet habe.

Ehe ich in eine Prüfung dieses Verfahrens eintrat, versuchte ich, den gleichen Zweck auf einfacherem Wege zu erreichen, indem ich mich statt der Destillation in vacuo derjenigen mit überhitztem Wasserdampf bediente.

Zunächst handelte es sich darum, festzustellen, ob aus wässrigen stark verdünnten Glycerin-Lösungen das Glycerin quantitativ mit überhitztem Dampfe abgetrieben werden kann und welche Mengen von Destillat dabei erhalten werden? Zu diesen Versuchen diente anfänglich ein gewöhnlicher Apparat zur Destillation mit Wasserdampf, welcher zwischen dem Dampfentwickler und dem Destillationskolben des im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Ueberhitzers eingeschaltet ist, welcher aus einem spiralig gewundenen und mit einem Eisenblechmantel umgebenen eisernen Rohre besteht.

Bei den Versuchen wurden funfzig ccm wässriger Glycerin-Lösung, mit 0,2 bis 0,3 Glycerin, in den Destillationskolben gebracht, dessen Inhalt über einem Draht-

netz zum Kochen erhitzt, und dann der überhitzte Wasserdampf eingeleitet.

Es wurde so destillirt, dass sich die Menge der Glycerin-Lösung stets verminderte und schliesslich nur ein kleiner Rückstand verblieb, welchen ich, wie oben angegeben, mit Permanganat und Kupfersulfat bei Gegenwart von Natronlauge auf Glycerin prüfte.

Diese Reaktionen zeigten stets noch einen Glycerin-Gehalt an, woraus folgt, dass unter diesen Umständen eine quantitative Destillation des Glycerins nicht stattfand.

Der Grund lag vermuthlich in der Anordnung des Apparates, der etwas umgeändert wurde.

Dieser Apparat zeichnete sich vor dem vorigen zunächst dadurch vortheilhaft aus, dass der vom Wasserdampf heftig bewegte Retorteninhalt, d. h. die wie bei dem vorigen Versuche benutzte wässrige Lösung von Glycerin, nicht theilweise als solche überspritzte. Der Hauptübelstand war aber geblieben, nämlich der, dass das Glycerin bei nur einmaliger Destillation noch nicht vollständig überdestillirt war.

Ich erinnere hierbei daran, dass dasselbe auch bei der Methode des Grafen v. Toerring der Fall ist, denn dieser lässt, nachdem die Glycerin-Lösung im luftverdünnten Raum abdestillirt ist, den Retortenrückstand mit Wasser versetzen und destillirt nochmals ab.

Nach meiner Ansicht musste dieser Uebelstand bei der Destillation mit Wasserdampf sich vermeiden lassen, wenn man die zu destillirende Glycerin-Lösung in der intensivesten Weise der Wirkung der Wasserdämpfe aussetzte.

Dieses Ziel habe ich erreicht, als ich nach mehrfachen Versuchen dem Destillationsgefäss die Form gab, welche es in Fig. 2 zeigt.

Eine 42 ctm lange Röhre *k*, die mit dem Ueberhitzer *l* oben in Verbindung steht, wurde unten gebogen, verbreiterte sich hinter der Biegung trichterförmig nach oben und endete in einem 18 ctm langen und 3 ctm breiten Glasrohr, welches durch ein gebogenes Glasrohr mit dem Liebig'schen Kühler *m* in Verbindung stand. Das dünne Glasrohr hatte, wie Fig. 2 *k* zeigt, im unteren

Theile eine kleine Kugel, um das Gleichgewicht der Flüssigkeit mit dem breiteren Rohre herzustellen und um die Gewalt des eintretenden Dampfes etwas zu dämpfen. Das breite Glasrohr war in der Mitte ausgebuchtet, um der siedenden Flüssigkeit etwas mehr Spielraum zu gewähren. Zur grösseren Wärme-Entwickelung wurde der Apparat in ein Luftbad *n* gesetzt, welches bei den ersten Versuchen aus Blech gefertigt war und, in seinem unteren Theil auf Drähten ruhend, ein Drahtnetz *o* trug, unter dem sich ein Tellerbrenner *p* befand. Bei späteren Versuchen wurde statt des Luftbades aus Blech ein solches aus Asbest-Pappe genommen, letzteres bewährte sich ganz vorzüglich.

Bei den ersten Destillationen wurde der untere Theil der breiten Glasröhre mit Perlen beschickt, um die zu destillirende Glycerin-Lösung möglichst zu zerstäuben, bei späteren Versuchen aber liess ich die Perlen weg, weil sie nicht blos überflüssig, sondern sogar störend wirkten und beim Anprallen gegen die Glaswände ein Zertrümmern des Apparates befürchten liessen. Bei den Versuchen mit diesem Apparat wurde das Destillir-Gefäss *k* mit 50 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickt und im Luftbade langsam erwärmt, bis ein regelmässiges Abdestilliren stattfand. Dann erst wurde der überhitzte Wasserdampf eingeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass der Inhalt des Destillirgefässes durch den eintretenden Wasserdampf nicht vermehrt, sondern vermindert wurde.

Der Erfolg der Destillation war stets ein guter, was schon daraus hervorging, dass die rückständige Flüssigkeit in dem Destillations Gefäss keine qualitative Reaktion auf Glycerin mehr gab, wenn 200 ccm Destillat erhalten worden waren.

Die Erfolge der Abdestillation waren zwar sehr befriedigend, aber der Apparat hatte den Fehler, dass derselbe häufig zersprang, ein Uebelstand, der indessen aufhörte, als der Apparat in der Folge aus Kaliglas angefertigt wurde.

Auf eine kleine, aber ganz wesentliche Verbesserung dieses Apparates werde ich weiter unten, bei den Versuchen,

das Glycerin aus dem Wein abzudestilliren, aufmerksam machen und hier zunächst die Resultate meiner quantitativen Destillations-Versuche mit reinen wässerigen Glycerin-Lösungen mittheilen.

| Lfe. No. | Angewandte Menge Reinglycerin | Anzahl der verbrauchten ccm Permanganatlösung | Titer der Permanganatlösung | Gefundene Menge Glycerin | Differenz + — |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,284 | 118 | 1 ccm Permang.-Lös. = 0,0024 Glycerin | 0,2832 | — 0,0008 |
| 2 | 0,249 | 103 | do. | 0,2472 | — 0,0018 |
| 3 | 0,250 | 104 | do. | 0,2496 | — 0,0004 |
| 4 | 0,250 | 103 | do. | 0,2472 | — 0,0028 |
| 5 | 0,259 | 107 | do. | 0,2568 | — 0,0022 |
| 6 | 0,259 | 107,5 | do. | 0,258 | 0,001 |

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass man leicht und in kurzer Zeit die zur Destillation verwandte Menge Reinglycerin aus wässrigen Lösungen quantitativ in das Destillat bringen kann, und es fragt sich weiter, ob dasselbe auch bei wässerigen Flüssigkeiten der Fall ist, welche ausser Glycerin noch andere Stoffe, wie solche im Weine vorkommen, also z. B. Zucker, Weinsäure und gewisse Mineralstoffe enthalten.

Zur Beantwortung dieser zweiten Frage wurden Lösungen von bekanntem Glycerin-Gehalt, aber mit wechselnder Menge an Zucker, Weinsäure, Weinstein und Kochsalz der Destillation im obigen Apparate unterworfen. Ich gebe in folgender Tabelle meine erhaltenen Resultate an:

| Lfde. No. | Anzahl der verbrauchten ccm Permanganatlösung | Titer der Permanganatlösung | Angewandte Menge Reinglycerin | Gefundene Menge Glycerin | Differenz + — |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 102 | 1 cm Permang.-Lös. = 0,0025 Glycerin | 0,256 | 0,255 | — 0,001 |
| 2 | 134,2 | do. | 0,3378 | 0,336 | — 0,0018 |
| 3 | 134 | do. | 0,3378 | 0,335 | — 0 0028 |
| 4 | 134,2 | do. | 0,3378 | 0,3355 | — 0,0023 |
| 5 | 144 | do. | 0,368 | 0,360 | — 0,008 |
| 6 | 144,2 | do. | 0,368 | 0,3605 | — 0,0075 |

Diese Zahlen zeigen, dass sich das Glycerin mit Hülfe meines Apparates auch aus Flüssigkeiten, die ganz ähnliche Stoffe, wie Wein, enthalten, ja selbst aus Zuckerlösungen, deren Gehalt demjenigen der süssesten Weine gleichkommt, quantitativ abscheiden lässt, ohne dass dabei Verluste durch Zersetzung eintreten.

Hierauf schritt ich zu Versuchen, auf demselben Wege das Glycerin aus Wein abzuscheiden. Ich verfuhr dabei so, dass ich den Wein zuerst in einer Operation entgeistete und neutralisirte, indem ich 50 ccm davon mit ein bis zwei Gramm gefällten, reinen Caliumcarbonat in einer kugeligen Porcellanschale unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade auf etwa $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens eindampfte, den Rückstand in das Destillirgefäss hineinfiltrirte, und das Filtrat mit Wasser nachwusch, sodass die Flüssigkeit im Destillirgefäss wieder ungefähr 50 ccm betrug.

Sie wurde nun, wie bei den vorhergehenden Versuchen, zunächst mittelst des Luftbades so weit erhitzt, dass sich in dem oberen Theile des Apparates Wassertropfen condensirten. Als ich aber nun den erhitzten Dampf einleitete, füllte sich fast der ganze Apparat bis in den Kühler hinein mit Schaum. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, versetzte ich bei einem zweiten Versuche den zu destillirenden Weinextract mit etwas Tannin, wie man es ja auch bei der Alkoholbestimmung zuweilen thut, um das lästige Schäumen zu verhindern.

Dieses kleine Hilfsmittel versagte zwar auch hier seinen Dienst nicht, es stellte sich aber heraus, dass der Apparat noch einer Veränderung bedurfte, denn die damit erhaltenen Destillate aus Wein zeigten schon durch ihre gelbe Färbung, dass Theile des Destillationsrückstandes mechanisch mit übergerissen worden waren.

Eine qualitative Prüfung des Destillates ergab schon mit Bleiessig einen voluminösen weissgrauen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine dunkle Färbung: genügende Beweise dafür, dass das Destillat keineswegs eine reine, wässerige Glycerin-Lösung, sondern noch mit anderen Stoffen aus dem Wein verunreinigt war.

Um ein Destillat zu erhalten, welches frei von mechanisch übergerissenen Extraktstoffen war, wurde das Destillir-Gefäss vergrössert, indem dessen weiterer Schenkel verlängert wurde und noch eine zweite Ausbuchtung erhielt. Zweitens aber wurde das einfache Verbindungsrohr zwischen Destillationsgefäss und Kühler durch einen birnförmig erweiterten Aufsatz ersetzt, wie man solche bei der Kjedahl'schen Stickstoff-Bestimmung benutzt, um ganz reine ammoniakalische Destillate zu erhalten.

Die Grössenverhältnisse des neuen Apparates sind folgende:

Länge des weiten Schenkels 28 cm,
Weite „ „ „ 3 cm,
Länge des engen Schenkels 42 cm.

Die mit diesem Apparat erhalten Weindestillate waren wasserhell, sie besassen zwar einen schwachen Geruch nach Weinbestandtheilen, verhielten sich aber gegen Bleiessig, Eisenchlorid, Phosphorwolframsäure und ammoniakalische Silberlösung völlig indifferent. Im Schälchen stark eingedunstet gaben sie mit Permanganat und Kupfersulfat in alkalischer Lösung nur die reine Glycerin-Reaktion.

Ich kann also hier das Resultat feststellen, dass es gelingt, das Glycerin aus dem entgeisteten und mit Calciumcarbonat neutralisirten Weine durch eine einfache Operation der Destillation mit Dampf, welches nicht umständlicher ist, als eine Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein, rein abzuscheiden, und wende ich mich nun der Frage zu, auf welche Weise die Endbestimmung des Glycerins im Weindestillate am leichtesten und sichersten vorzunehmen ist.

Ich unterscheide hier unter den von mir in dem früheren Abschnitt geprüften Methoden der Glycerin-Bestimmung solche, welche mit verdünnten Glycerin-Lösungen (d. h. mit 200 ccm Weindestillat) direkt vorgenommen werden können, und solche, bei denen vorher eine Concentrirung der sehr verdünnten Glycerin-Lösung stattfinden muss.

Die Anwendbarkeit der letzten Methode, zu denen ich die physikalische rechne, hängt natürlich von der Beantwortung der Vorfrage ab, ob durch starke Concentrirung

sehr verdünnter Glycerin-Lösungen Verluste durch Verflüchtigung des Glycerins stattfinden.

Verweile ich zunächst einen Augenblick bei diesem Punkt, so scheint durch die Versuche von Hehner, Grafen von Toerring, Grünwald u. A. festgestellt zu sein, dass man wässrige Glycerin-Lösungen mit oder ohne Alkohol, ohne Verluste durch Verflüchtigung befürchten zu müssen, so weit eindampfen kann, bis die Lösung nahezu 50 % Glycerin enthält.

Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angaben durch zwei Versuche überzeugt.

In vier Bechergläser wurden je 50 ccm einer Glycerin-Lösung, die 0,2 bis 0,3 Glycerin enthielt, und 20 ccm Alkohol gegeben. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade so lange abgedampft, bis der Alkohol vollständig sich verflüchtigt hatte. Es wurden jedes Mal gegen 60 ccm der Flüssigkeit abgedampft und die quantitative Glycerin-Bestimmung im Rückstande durch Oxydation des Glycerins in alkalischer Lösung zu Oxalsäure und durch Oxydation in saurer Lösung zu Kohlensäure vorgenommen. Durch die vergleichenden Analysen erhielt ich stets gute Resultate, welche mir bewiesen, dass keine Spur Glycerin sich verflüchtigt hatte:

I. Versuch:

Angewandtes Glycerin 0,278 gr,

Gefundenes Glycerin 0,276 gr, Differenz 0,002 gr,

Anzahl der verbrauchten ccm Permanganatlösung = 120.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm Permanganatlösung = 0,0023 Oxalsäure.

II. Versuch:

Angewandtes Glycerin 0,278 gr,

Gefundene Menge Kohlensäure 0,398 gr,

Gefundene Menge Glycerin 0,277 gr.

Die Differenz beträgt 0,0006 gr.

Im Rückstande der beiden anderen Bechergläser bestimmte ich das Glycerin auf physikalischem Wege, indem ich nämlich den Gehalt der Flüssigkeit an Glycerin durch das specifische Gewicht feststellte. Leider sind die Lenzschen Tabellen nur bis auf 1 % Glycerin angegeben, die

geringeren Mengen an Glycerin habe ich auf Grund dieser Tabellen den Procentgehalt der Flüssigkeit an Glycerin berechnet und durch meine Versuche folgende Zahlen erhalten:

Nach der Tabelle von Lenz beträgt das specifische Gewicht von 1 % Glycerin-Lösungen = 1,0025. Nach meinen Erfahrungen beträgt das specifische Gewicht von $^1/_2$ % Glycerin-Lösungen = 1,0015, bei einem Glycerin-Gehalt von 0,402 fand ich dasselbe zu 1,001. Angewandt wurden 0,201 gr Glycerin in 50 ccm, das specifische Gewicht betrug nach dem Eindampfen der Flüssigkeit im Becherglase, und nachdem die Flüssigkeit nach dem Erkalten im Piknometer bis zur Marke aufgefüllt war, bei 14° C. 1,001.

Das Piknometer wog 8,503 gr. Es fasste an Wasser 37,171 gr, an wässriger Glycerin - Lösung · 37,240 gr 37,171/37 240/1,001 specifisches Gewicht.

Das specifische Gewicht 1,001 entspricht nach den von mir gemachten Erfahrungen der Menge des angewandten Glycerins, welches 0,201 gr betrug.

In Uebereinstimmung hiermit konnte in den Wasserdämpfen, die in einem Trichter mit Sammelrinne und Abfluss condensirt und von Zeit zu Zeit in einem kleinen Porzellanschälchen qualitativ auf Glycerin geprüft wurden, dieses nicht nachgewiesen werden. Hiernach glaube ich bestimmt annehmen zu dürfen, dass beim Eindampfen auf dem Wasserbade bis zu einer gewissen Concentration das Glycerin nicht flüchtig ist.

Für den Fall, dass man zur Abscheidung des Glycerins durch Destillation den Rückstand von der Alkohol-Bestimmung benutzen wollte, die bei Gegenwart von gefälltem Calciumcarbonat vorzunehmen wäre, um freie Säure zu neutralisiren, war es von Interesse, zu erfahren, ob vielleicht schon in das alkoholische Destillat greifbare Mengen von Glycerin mit übergingen.

Ich habe deshalb einige der Destillate von den später angegebenen Alkohol-Bestimmungen, nachdem ich den Alkoholgehalt in bekannter Weise durch das specifische Gewicht ermittelt hatte, sehr vorsichtig verdunstet und den

Rückstand vorsichtig mit Permanganat und Kupfersulfat in alkalischer Lösung auf Glycerin geprüft, habe dieses aber nicht nachweisen können.

Wenn also nicht das Glycerin bei der Alkoholbestimmung theilweise zersetzt wird, so könnte man auch den Rückstand der Alkoholbestimmung zur Glycerin-Bestimmung benutzen, wozu jedoch im Allgemeinen keine Veranlassung vorhanden sein wird.

Dem Gesagten zu Folge scheint es sehr wohl möglich, dass die Glycerin-Bestimmung in dem nach meiner Methode erhaltenen reinen Destillate nach genügender Concentration desselben sowohl mittelst eines kleinen Piknometers (wie beim Alkohol), als auch (nach Scalweit's Vorschlag) mittelst des Refraktometers genau ausgeführt werden kann.

Leider stand mir das letztere Instrument nicht zur Verfügung, so dass ich mich auf obigen Versuch mit dem Piknometer beschränkt und meine Glycerin-Bestimmungen nach denjenigen Methoden ausgeführt habe, welche auf das Weindestillat unmittelbar anwendbar sind, nämlich die Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure (nach Benedict und Zsigmondy), sowie zu Kohlensäure (nach Planchon).

Zu diesem Zwecke wurde (bei Benutzung des Benedict-Zsigmondy'schen Verfahrens) das etwa 200 ccm betragende, in der angegebenen Weise erhaltene Weindestillat mit etwa zehn bis zwölf Gramm Aetzkali und nach erfolgter Lösung und Abkühlung mit Permanganat versetzt und weiter behandelt, wie ich es auf Seite 40 ff. beschrieben habe.

In den übrigen Fällen, wo ich die Bestimmungen des Glycerins nach der Methode von Planchon vornahm, brachte ich das Destillat in den Kolben *a* des in der Figur abgebildeten Apparates, setzte ungefähr abgewogen oder abgemessen zehn bis fünfzehn Gramm Permanganat in Substanz zu und verfuhr weiter, wie ich es schon oben auf Seite 35 ff. angegeben habe.

Ehe ich nun meine bei Versuchen mit Wein erhaltenen Resultate mittheile, sei es mir gestattet, hier kurz eine Beschreibung meiner Methode der Glycerin-Bestimmung zu geben:

50 ccm Wein werden (zum Zwecke der Entgeistung und Neutralisirung) in einer kugeligen Porzellan-Schale mit 2 bis 3 gr gefälltem reinem kohlensauren Kalk versetzt und auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren auf etwa $^2/_3$ des angewandten Volumens eingedunstet.

Die so erhaltene neutrale Weinextraktlösunsg spült (oder filtrirt) man nun in das Destillirgefäss und wäscht den rückständigen Kalk (oder das Filter) mit Wasser nach, so dass die Flüssigkeit ungefähr ihr ursprüngliches Volumen wieder erhält. Sie wird nun im Luftbade (Apparat Fig. Nr. 2) erhitzt, bis Wassertropfen sich im oberen Rohre condensiren, und sobald dies geschieht, leitet man den überhitzten Dampf ein und destillirt, bis etwa 200 ccm Destillat gewonnen worden sind.

Im letzteren bestimmt man nun den Glycerin-Gehalt nach Benedict-Zsigmondy oder nach Planchon, so wie ich es oben angegeben habe.

Ich theile nun eine Reihe von Glycerin-Bestimmungen im Weine nach den oben angegebenen Methoden mit, wozu ich bemerke, dass die Bestimmung des Alkohols, Extraktes, Säure und der Asche genau nach den bekannten Commissionsbeschlüssen ausgeführt wurde.

I. Rossbach 1886:

1. Alkohol-Bestimmung: Spec. Gewicht des Destillates: 0,987 = 7,93 Gewichtsprocente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,562 gr = 3,124 Procent Extract.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,183 gr = 0,366 Procent Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,06 gr = 0,6 Procent Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung: 50 ccm lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht, eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 163 ccm Permanganatlösung erforderlich waren.

1 ccm Permanganatlösung = 0,0031 gr Glycerin,
163 „ „ = 0,5053 „ Glycerin = 1,0106 Procent Glycerin.

II. Schlieben 1889:

1. Alkohol-Bestimmung: Spec. Gewicht des Destillates 0,987 = 7,93 Gewichts-Procente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,278 gr Extrakt = 2,556 Procent Extrakt.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,13 gr Asche = 0,26 Procent Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,075 gr = 0,75 Proc. Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung: 50 ccm Wein lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 146,7 ccm Permanganatlösung erforderlich waren.

1 ccm Permanganatlösung = 0,0031 gr Glycerin,
146,7 „ „ = 0,4548 „ Glycerin =
0,9096 Procent Glycerin.

III. Freyburger Abtei 1880:

1. Alkohol-Bestimmung: 0,9868 pond. spec. des Destillates = 8,07 Gewichtsproc. Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,220 gr Extrakt = 2,440 Proc. Extrakt.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,118 gr Asche = 0,236 Procent Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,06 gr = 0,6 % Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung: 50 ccm Wein lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 121,7 ccm Permanganatlösung erforderlich waren:

1 ccm Permanganatlösung = 0,0031 gr Glycerin,
121,7 „ „ = 0,37727 „ Glycerin =
0,75454 % Glycerin.

IV. Rothwein (von portugiesischen Weinreben) 1886:

1. Alkohol-Bestimmung: 0,9865 pond. spec. des Destillates = 8,29 Gewichtsprocente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,343 gr Extrakt = 2,686 % Extrakt.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,13 gr Asche = 0,26 % Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,675 % Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung:

a) 50 ccm lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondi untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 125 ccm Permanganatlösung erforderlich waren.

1 ccm Permanganatlösung = 0,0031 gr Glycerin,
125 „ „ = 0,3875 „ Glycerin =
0,775 % Glycerin.

b) Nach der Methode von Friedeberg fand ich in 50 ccm Wein = 0,3877 gr Glycerin = 0,7754 % Glycerin.

V. Riesling 1886:

1. Alkohol-Bestimmung: 0,9920 pond. spec. des Destillates = 4,62 Gewichtsprocente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,054 gr Extrakt = 2,108 % Extrakt.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,091 gr Asche = 0,182 % Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 11 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,0825 gr = 0,825 % Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung:

a) 50 ccm lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 97 ccm Permanganatlösung erforderlich waren

1 ccm Permanganatlösung = 0,0031 gr Glycerin,
97 „ „ = 0,3007 „ Glycerin =
0,6014 % Glycerin.

b) Nach der Methode von Friedeberg fand ich in 50 ccm Wein 0,30074 gr Glycerin = 0,60148 % Glycerin.

VI. Weisswein I 1885:

1. Alkohol-Bestimmung: 0,9891 pond. spec. des Destillates = 6,50 Gewichtsprocente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,326 gr Exrakt = 2652 % Extrakt.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,1228 gr Asche = 0,2456 % Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 9 ccm $^1/_{10}$ ccm Normal-Natronlauge = 0,0675 gr = 0,675 % Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung:

50 ccm lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 98 ccm Permanganatlösung erforderlich waren.

1 ccm Permanganatlösung = 0,0031 gr Glycerin,
98 „ „ = 0,3038 „ Glycerin =
0,6076 % Glycerin.

VII. Kleinberger 1888:

1. Alkohol-Bestimmung: 0,987 pond. spec. des Destillates = 7,93 Gewichtsprocente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,248 gr Extrakt = 2,496 % Extract.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,126 gr Asche = 0,252 % Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,06 gr = 0,6 % Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung:

a) 50 ccm lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 88 ccm Permanganatlösung erforderlich waren.

1 ccm Permanganatlösung = 0,0031 gr Glycerin,
88 „ „ = 0,2728 „ Glycerin =
0,5456 % Glycerin.

b) Nach der Methode von Planchon wurden in 50 ccm Wein gefunden = 0,393 gr $CO_2$ = 0,2732 gr Glycerin.
= 0,5464 % Glycerin.

VIII. Freyburger Schweigenberger 1888:

1. Alkohol-Bestimmung: 0,9872 pond. spec. des Destillates = 7,80 Gewichtsprocente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten = 1,186 gr Extrakt = 2,372 % Extrakt.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,137 gr Asche = 0,274 % Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge 0,0675 gr = 0,675 % Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung:

a) 50 ccm lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu

deren Oxydation 103 ccm Permanganatlösung erforderlich waren.

1 ccm Permanganatlösung = 0,0029 gr Glycerin
103 „ „ = 0,2987 „ Glycerin =
= 0,5974 gr Glycerin.

b) Nach der Methode von Planchon wurden gefunden in 50 ccm Wein = 0,430 gr $CO_2$ = 0,2997 % Glycerin = 0,5994 % Glycerin.

IX. Freyburger Riesling-Auslese 1884:

1. Alkohol-Bestimmung: 0,9871 pond. spec. des Destillates = 7,87 Gewichtsprocente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,1726 gr Extrakt = 2,3452 % Extrakt.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten = 0,115 gr Asche = 0,230 % Asche.

4. Aciditäts Bestimmung: 10 ccm Wein = 7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,0525 gr = 0,525 % Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung:

a) 50 ccm lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 102 ccm Permanganatlösung erforderlich waren.

1 ccm Permanganatlösung = 0,0029 gr Glycerin,
102 „ „ = 0,2958 „ Glycerin =
0,5916 % Glycerin.

b) Nach der Methode von Planchon wurden in 50 ccm Wein gefunden = 0,424 gr $CO_2$ = 0,2955 gr Glycerin = 0,5910 % Glycerin.

X. Riesling 1888:

1. Alkohol-Bestimmung: 0,9889 pond. spec. des Destillates = 6,64 Gewichtsprocente Alkohols.

2. Extrakt-Bestimmung: 50 ccm lieferten 1,232 gr Extrakt = 2,464 % Extrakt.

3. Asche-Bestimmung: 50 ccm lieferten 0,114 gr Asche = 0,228 % Asche.

4. Aciditäts-Bestimmung: 10 ccm Wein = 9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 0,0675 gr = 0,675 % Weinsäure.

5. Glycerin-Bestimmung:

a) 50 ccm lieferten ein Destillat, welches nach Benedict-Zsigmondy untersucht eine Oxalsäuremenge ergab, zu deren Oxydation 99 ccm Permanganatlösung erforderlich waren.

1 ccm Permanganatlösung = 0,0029 gr Glycerin,
9 „ „ = 0,2871 „ Glycerin =
0,5742 % Glycerin.

b) Nach der Methode von Planchon wurden in 50 ccm Wein gefunden = 0,112 gr $CO_2$ = 0,28716 gr Glycerin = 0,57432 % Glycerin.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, nochmals das Hauptergebniss meiner Versuche hervorzuheben; es besteht darin, dass ich den Nachweis geführt habe, dass das Glycerin aus dem entgeisteten und neutralisirten Weine durch die einfache Destillation mit Wasserdampf quantitativ abgeschieden werden kann, eine Operation, die ganz analog ist derjenigen zur Bestimmung flüchtiger Säure, nur mit dem Unterschiede, dass der einzuleitende Wasserdampf vorher durch einen Ueberhitzer geführt wird.

Als solcher kann natürlich statt der von mir benutzten Vorrichtung (Fig. 2 *e*) auch ein gerades in einem kleinen Verbrennungsofen oder auf einer Eisenblechrinne über einem Langbrenner ruhendes Rohr benutzt werden. Ueberhaupt wird es der Laboratoriumstechnik leicht sein, meinen Apparat (Fig. 2) noch praktischer zu construiren, wenn sich die von mir vorgeschlagene Abscheidung des Glycerins aus dem Weine bewähren sollte. Hat man aber erst das Glycerin, wie es bei meinen Versuchen geschehen ist, in eine wässrige reine Lösung übergeführt, so stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, dasselbe genau zu bestimmen. Die Untersuchungen hierüber sehe ich noch nicht als abgeschlossen an, glaube aber, dass zu diesem Zwecke die von mir benutzte Methode von Benedict und Zsigmondy sowie namentlich das viel einfachere Planchon'sche Verfahren empfohlen werden können. Auch ist durch meine Trennungsmethode des Glycerins die Vorbedingung erfüllt, das Glycerin auf physikalischem Wege — durch das specifische Gewicht, sowie durch den Brechungsexponenten — zu bestimmen, freilich muss dazu eine starke Concen-

trirung des glycerinhaltigen Destillates erfolgen, was aber bis zu einer gewissen Grenze ohne Verlust des Glycerins durch Verflüchtigung geschehen kann.

Auch ohne mit der Methode des Grafen von Törring, der das Glycerin, wie bekannt, auch durch Destillation, aber im luftverdünnten Raume abscheidet, selbst Versuche angestellt zu haben, glaube ich, meiner Abscheidungsmethode den Vorzug grösserer Einfachheit zuerkennen zu müssen, und hoffe, dass von fachmännischer Seite Versuche angestellt werden, um meine Glycerin-Bestimmungs-Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Leider konnte ich dieselbe aus Mangel an Zeit nicht, wie ursprünglich beabsichtigt, auch auf Bier anwenden; an dieser Aufgabe wird aber im hiesigen Laboratorium von anderer Seite gearbeitet.

## Anhang.

### Notizen über Sächsisch-Thüringische Weine.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen über Bestimmung von Glycerin waren aus naheliegenden örtlichen Gründen mit sächsisch-thüringischen Weinen, speciell mit solchen aus dem Unstrutthale, ausgeführt worden.

Da dieselben in der Literatur bis jetzt nur ganz vereinzelt erwähnt sind, möchte ich mit diesen Notizen anfangen, eine Lücke in der chemischen Litteratur über deutsche Weine auszufüllen, wozu mir Herr Dr. Baumert einiges, von ihm gesammelte und noch nicht publicirte, analytische Material zur Verfügung gestellt hat.

Die ersten Analysen von sächsisch thüringischen Weinen sind, soweit ich sehe, von E. Reichardt[1]) veröffentlicht worden und beziehen sich auf Jenaer Weine.

Die Resultate waren folgende:

| | I. Weisswein 1871er | II. Weisswein 1874er | III. Weisswein 1874er | IV. Rothwein 1875er |
|---|---|---|---|---|
| Spec. Gewicht | 0,994 | 0,998 | 1,006 | 0,999 |
| | 100 ccm enth.: | | | |
| Alkohol | 7,88 | 5,25 | 6,57 | 4,20 |
| Extrakt | 2,25 | 1,95 | 3,85 | 2,23 |
| Glycerin | 0,543 | 0,322 | 0,540 | 0,435 |
| Säure | 0,507 | 0,615 | 0,473 | 0,600 |
| Asche | 0,230 | 0,262 | 0,180 | 0,275 |

1 Archiv d. Pharmacie 1877, pag. 151

Reichardt bemerkt dazu: Wein II sei mit Rohrzucker, III mit Stärkezucker gallisirt gewesen und habe 0,190 % dextrinähnliche Substanz enthalten.

In einer späteren Mittheilung[1]) veröffentlicht Reichardt wieder einige Analysen von Jenaer Weinen, von denen V aus einem Moste stammt, welcher 1878 von sehr reifen Trauben ohne alle Pressung ausgelaufen, für sich vergohren und nach Jahresfrist analysirt worden war.

Wein VI war aus einem gallisirten Moste vom Jahrgang 1885 hergestellt, und Wein VII war ein Rothwein aus demselben Jahre. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

| | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|
| Specifisches Gewicht | — | 0,9935 | — |
| | 100 ccm enth.: | | |
| Alkohol . . . . . | 7,21 | 9,15 | 7,80 |
| Extrakt . . . . . | 1,50 | 1,87 | 1,52 |
| Glycerin . . . . . | 0,40 | 0,62 | 0,62 |
| Säure . . . . . | 0,48 | 0,577 | 0,488 |
| „ flüchtig . . . | 0,013 | 0,030 | 0,081 |
| Asche . . . . . | 0,37 | 0,17 | 0,248 |
| Zucker . . . . . | — | 0,33 | — |

Im Jahre 1888 wurde im hiesigen Laboratorium ein Jenaer Wein, welcher als 1883er Landgrafenberg bezeichnet war, untersucht.

VIII.

Derselbe war gelb, klar, äusserlich normal; das specifische Gewicht betrug 0,9980. 100 ccm enthielten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Alkohol | 7,33 gr | Asche | 0,266 gr |
| Extrakt | 2,22 „ | Kalk | 0,036 „ |
| Säure | 0,750 „ | MgO | 0,023 „ |
| Glycerin | 0,567 „ | $P_2O_5$ | 0,0537 „ |
| Weinstein | 0,488 „ | $SO_3$ | 0,0556 „ |

Schweflige Säure war nicht nachweisbar, wohl aber (die damals noch nicht als normaler Weinbestandtheil anerkannte) Borsäure und Salicylsäure.

1) Archiv der Pharmacie 1888, 294.

In der 5. Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie machte R. Kayser-Nürnberg seine bekannten Vorschläge [1]) zur Organisirung einer Weinstatistik, deren Zweck es ist, über die chemische Zusammensetzung der Weine einzelner Jahrgänge und Productionsgebiete Aufschluss zu erhalten, und theilte zu diesem Behufe die Weinbau treibenden Gegenden Deutschlands in sieben Bezirke, denen erst auf Anregung Seitens des Vertreters des Reichs-Gesundheits-Amtes, Reg.-Rath Professor Dr. Sell als 8. Bezirk Sachsen, Thüringen und Schlesien hinzugefügt wurde.

Reg.-Rath Sell bemerkte dabei, diese Weine (der Provinz Sachsen) seien nicht schlecht und würden in Norddeutschland vielfach als Moselweine verkauft, und Förster-Plauen fügte hinzu, es würden aus Naumburg ganz erhebliche Quantitäten zu Verschnittzwecken nach Berlin gebracht; in Dresden seien Gasthäuser, in denen nur Meissener und Grüneberger Wein verschenkt wird.

Die Untersuchung gemäss der obigen Weinstatistik sollte sich erstrecken bei Mosten: auf die Bestimmung von Säure und Zucker; bei Weinen auf die Bestimmung von Säure, Zucker, Alkohol, Extrakt und Asche.

Unter den seither veröffentlichten statistischen Erhebungen [2]) aus verschiedenen Weinbezirken fehlt aber der sächsisch-thüringische Bezirk bis jetzt noch, weshalb meine vorliegenden Notizen nicht ohne Interesse sein dürften.

In der Sitzung des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen und Thüringen am 21. Juli 1887 [3]) legte Dr. Baumert eine Analyse vor, wonach dieser Wein folgende Zusammensetzung hat:

IX. Freyburger Riesling.

Das specifische Gewicht betrug 0,9930. 100 ccm enthielten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Alkohol | 8,84 | gr | $P_2O_5$ | 0,0375 |
| Extrakt | 2,06 | „ | Chlor | Spur |

1) S. Bericht über diese Versammlung.
2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889 und folgende, Heft 5.
3) Zeitschr. für Naturwissensch. 60, 359.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Säure | 0,6375 gr | $SO_3$ | 0,048 gr | |
| „ flüchtig | 0,060 „ | Kalk | 0,014 „ | |
| Weinsäure (frei) | — „ | MgO | 0,016 „ | |
| Weinstein | 0,0329 „ | Borsäure | Vorhanden | |
| Glycerin | 0,5675 „ | Salicylsäure | | |
| Asche | 0,222 „ | | | |
| Gummi | — | | | |
| Polarisation | ± 0 | | | |

Es knüpfte sich an diese Analyse ein sehr unerquicklicher Streit[1]) zwischen Dr. Baumert und einer thüringischen Weinfirma, der damit endigte, dass in verschiedenen Weinen derselben Firma in Gegenwart eines Vertreters derselben von zwei vereideten Gerichtschemikern nicht blos Borsäure sondern auch Salicylsäure zweifellos nachgewiesen wurde.

Was die Borsäure anbetrifft, so wurde dieselbe, worauf ich unten noch einmal zurückkomme, als normaler Bestandtheil der sächsisch-thüringischen Weine erkannt.

In seinem Vorschlage zu einer statistisch-chemischen Untersuchung sächsisch-thüringischer Weine, den Dr. Baumert auf einer Versammlung[2]) des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen und Thüringen am 31. October 1887 in Freyburg a. U. machte, hob der genannte Redner hervor, dass man den sächsisch-thüringischen Weinen bis jetzt wenig Beachtung in chemischen Kreisen geschenkt habe, da die betreffenden Werke die sächsisch-thüringische Weinindustrie fast vollständig mit Stillschweigen übergingen. Um mit Ausfüllung dieser Lücke zu beginnen, erbat er sich die Mitwirkung der Weinindustriellen, um deren Wein in verschiedenen Stadien des Werdens untersuchen zu können.

Der Erfolg dieser Aufforderung war aber ein sehr geringer, da nur eine Firma direct, einige andere durch gütige Vermittelung des Herrn Dr. Schmerbitz in Freyburg Proben von Weinen sandten. Die Untersuchungsergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

1) Zeitschr. f. Naturwissensch. 60, 475 ff. (1887).
2) Dies. Zeitschr. 60, 485.

Analysen von 3 Freyburger Weissweinen, eingesandt von Herrn Dr. Schmerbitz am 13. December 1887.

No. X 1881er, blassgelb, klar, ohne Bodensatz; Geruch und Geschmack normal.

„ XI 1886er, Beschaffenheit wie bei X.

„ XII 1884er, Farbe etwas dunkler, sonstige Beschaffenheit wie bei X.

| No. | Jahrgang | Specif. Gewicht | Alkohol | Extract | Säure überhaupt | Flüchtige Säure | Mineralstoffe | Polarisation | Kalk | Magnesia | Schwefelsäure | Phosphorsäure | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 100 ccm Wein enthalten: | | | | | | Einzelne Mineralstoffe | | | | |
| X | 1881 | 1,0025 | 5,34 | 2,46 | 1,36 | — | 0,234 | ± 0 | 0,0190 | 0,0208 | 0,0319 | 0,0460 | |
| XI | 1886 | 0,9960 | 8,18 | 2,12 | 0,675 | — | 0,185 | ± 0 | 0,0110 | 0,0158 | 0,0206 | 0,0422 | |
| XII | 1884? | 1,0055 | 4,41 | 2,88 | 1,35 | — | 0,263 | ± 0 | 0,0280 | 0,0341 | 0,0398 | 0,0478 | Starke Reaction auf schweflige Säure. |

Salicylsäure war in keinem dieser Weine nachweisbar; alle drei enthielten Borsäure.

Die Aschenreaction war bei allen drei Weinen stark alkalisch.

Eisen-Thonerdephosphat = minimale Spuren.

Analysen von 2 Freyburger „Naturweissweinen“, eingesandt von Herrn Dr. Schmerbitz am 27. März 1888

XIII 1883er, hellgelb, klar; Geruch und Geschmack: normal.

XIV 1884er, Farbe blasser als No. XIII. Im Uebrigen dieselben Eigenschaften wie No. XIII.

| No. | Jahrgang | Bezeichnung | Specif. Gewicht | Alkohol | Säure überhaupt | Mineralstoffe | Polarisation | Extract u. Asche | Kalk | Magnesia | Schwefelsäure | Phosphorsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 100 ccm enthalten: | | | | | Einzelne Mineralstoffe: | | | |
| XIII | 1883 | Naturweisswein | 0,9990 | 6,32 | 0,690 | 0,198 | ± 0 | Extr. 2,11<br>Asche 0,198 | 0,0140 | 0,0194 | 0,0319 | 0,0409 |
| XIV | 1884 | | 0,9990 | 6,46 | 0,885 | 0,210 | ± 0 | Extr. 2,22<br>Asche 0,210 | 0,0140 | 0,0237 | 0,0254 | 0,0536 |

Salicylsäure und schweflige Säure sind nicht nachweisbar.

Borsäure war in beiden Weinen vorhanden.

Aschenreaction: alkalisch. Eisen- und Thonerdephosphate: minimale Spuren.

Analysen von vier Freyburger Weinen. No. XV bis XVIII.

| No. | Eingesandt von / am | Farbe | Jahrgang | Name u. nähere Bezeichnung | Specif. Gew. | Alkohol | Extract | Säure | Glycerin | Zucker | Polarisation | Asche | CaO | MgO | $SO_3$ | $P_2O_5$ | Borsäure | Salicylsäure | Eisen- u. Thonerdephosphat | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 100 ccm enthalten: | | | | | | | | Einzelne Mineralstoffe: | | | | | | | |
| XV | Dr. Schmerbitz, Freyburg a. U. / 27. März 1888. | Blassgelb | 1886 | Weisswein aus gemischter Lese | 0,9945 | 8,22 | 1,81 | 0,510 | — | — | ± 0 | 0,230 | missglückt | | 0,0304 | missglückt | vorhanden | nicht vorhanden | Spur | — |
| XVI | | | 1886 | Weisswein II | 0,9945 | 8,86 | 2,00 | 0,540 | — | — | ± 0 | 0,254 | 0,0160 | 0,0212 | 0,0412 | 0,0472 | | | | — |
| XVII | | | 1886 | $^2/_3$ weisser und rother Riesling $^1/_3$ Sylvaner und Traminer | 0,9959 | 8,07 | 2,03 | 0,540 | — | — | ± 0 | 0,247 | 0,0140 | 0,0202 | 0,0329 | — | | | | — |
| XVIII | | | 1885 | $^1/_3$ Gutedel $^2/_3$ Traminer | 0,9960 | 7,93 | 2,09 | 0,525 | — | — | ± 0 | 0,294 | 0,0230 | 0,0182 | 0,0584 | — | | | | — |

No. XIX. Analyse eines von einem Kaufmann in Freyburg a. U. eingesandten Weines. Dieser Weisswein besass einen unangenehmen bitteren Geschmack und hatte folgende Zusammensetzung:

Specifisches Gewicht: 1,000. 100 ccm Wein enthielten:

Alkohol 7,70 gr; Extract 2,78 gr; Säure 0,675 gr; Polarisation: ± 0; Asche 0,364.

CaO 0,0340; MgO 0,0216; $SO_3$ 0,1338; Salicylsäure —; Borsäure +.

Analysen von zehn sächsisch-thüringischen Weinen, bei denen das Glycerin nach meiner Methode bestimmt ist.

| Nummer | Jahrgang | Farbe | Name und Bezeichnung | Specif. Gewicht | Alkohol | Extrakt | Säure überhaupt | Glycerin | Asche | Zucker | Salicylsäure | Borsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 100 ccm Wein enthalten | | | | | | |
| XX | 1889 | Violettroth | Schlieben | 0,9960 | 7,93 | 2,556 | 0,75 | 0,9096 | 0,26 | Durchschn. enth. die Weine 0,1—0,15 gr Zucker | War nicht nachweisbar. | Vorhanden. |
| XXI | 1880 | | Freyburger Abtei | 0,9958 | 8,07 | 2,440 | 0,60 | 0,7545 | 0,236 | | | |
| XXII | 1886 | | Rothwein von portugisischen Weinreben | 0,9946 | 8,29 | 2,686 | 0,675 | 0,775 | 0,260 | | | |
| XXIII | 1886 | | Rossbacher | 0,9960 | 7,93 | 3,124 | 0,64 | 1,0106 | 0,366 | | | |
| XXIV | 1886 | Hellgelb | Riesling | 1,0048 | 4,62 | 2,108 | 0,825 | 0,6014 | 0,182 | | | |
| XXV | 1885 | | Weisswein I | 0,9980 | 6,50 | 2,652 | 0,675 | 0,6076 | 0,2456 | | | |
| XXVI | 1888 | | Kleinberger | 0,9960 | 7,93 | 2,496 | 0,60 | 0,5456 | 0,252 | | | |
| XXVII | 1888 | | Freyburger Schweigenberger | 0,9952 | 7,80 | 2,372 | 0,675 | 0,5974 | 0,274 | | | |
| XXVIII | 1884 | | Freyburger Riesling Auslese | 0,9950 | 7,87 | 2,3452 | 0,525 | 0,5916 | 0,230 | | | |
| XXIX | 1888 | | Riesling | 0,9989 | 6,64 | 2,464 | 0,675 | 0,5742 | 0,228 | | | |

Die analytischen Methoden, nach denen diese Zahlen gefunden sind, sind diejenigen der Reichsvorschrift. Nur bei den von mir zuletzt analysirten Weinen No. XX bis XXIX ist die Glycerin-Bestimmung nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren ausgeführt. In einzelnen Fällen habe ich auch vergleichende Glycerin-Bestimmungen nach verschiedenen Methoden vorgenommen.

Die wenigen Analysen, welche bis jetzt von sächsisch-thüringischen Weinen vorliegen, gestatten natürlich noch kein abschliessendes Urtheil; sie zeigen aber doch, dass im Ganzen und Grossen im sächsisch-thüringischen Bezirk, der sich keiner besonders günstigen klimatischen Verhältnisse in Bezug auf Weinbau erfreut, Weine producirt werden, die den reichsgesetzlichen Vorschriften entsprechen und auch vielfach gern getrunken werden.

Dass Verstösse, wie Benutzung von Salicylsäure (die vielleicht auch durch Verschnitt mit spanischen Weinen in die sächsisch-thüringischen Weine gelangt sein kann) auch in hiesiger Gegend vorkommen, darf bei der Allgemeinheit von Missbräuchen im Gebiete der Weinindustrie nicht überraschen.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, wende ich mich nun noch der Frage zu, in welchem Verhältniss der nach meiner Methode gefundene Glycerin-Gehalt zum Alcoholgehalte steht, wobei ich dahingestellt sein lasse, ob die zur Zeit noch gültige Annahme, dass bei Naturweinen auf 100 Theile Alkohol in minimo 7, in maximo 14 Theile Glycerin enthalten sind, berechtigt ist oder nicht.[1])

Bei meinen Analysen XX bis XXIX ergiebt sich das in umstehender Tabelle angegebene Verhältniss von Alkohol zu Glycerin:

Diese Zahlen liegen mit Ausnahme von No. XXVI somit innerhalb der von der Commission festgesetzten Grenzen.

---

1) Archiv f. Hygiene. 8. 451.

| | Alkohol-Gehalt | Glycerin-Gehalt | Auf 100 Theile Alkohol kommen = Theile Glycerin |
|---|---|---|---|
| XX | 7,93 | 0,9096 | 11,4 |
| XXI | 8,07 | 0,7545 | 9,3 |
| XXII | 8,29 | 0,775 | 9,3 |
| XXIII | 7,93 | 1,0106 | 12,7 |
| XXIV | 4,62 | 0,6014 | 13 |
| XXV | 6,50 | 0,6076 | 9,3 |
| XXVI | 7,93 | 0,5456 | 6,8 |
| XXVII | 7,80 | 0,5974 | 7,6 |
| XXVIII | 7,87 | 0,5916 | 7,5 |
| XXIX | 6,64 | 0,5742 | 8,6 |

Die Reaktionen auf Salicylsäure fielen bei sämmtlichen von mir untersuchten Weinen negativ aus, dagegen konnte ich in der Asche sämmtlicher Weine Borsäure nachweisen. Den Angaben von Moritz[1]), dass die Borsäure als Conservirungsmittel in den Wein gelangt, glaube ich widersprechen zu können. Zuerst möchte ich anführen, dass Baumert[2]) in Weinen aus den verschiedensten Gegenden z. B. californischen, Borsäure gefunden hat, sodann aber ist es auch mir gelungen, in der Asche der Blätter und Stengelreste von Weinstöcken, die ich mir im Sommer 1890 aus den verschiedensten Theilen von Sachsen-Thüringen mitgebracht habe, stets eine deutliche Borreaktion wahrzunehmen; indem die mit Salzsäure aufgenommene Aschenlösung mit Curcumapapier geprüft wurde, trat stets nach dem Trocknen desselben die braunrothe Färbung ein, die beim Besprengen mit Ammoniakflüssigkeit in Blauschwarz überging.

Weitere Untersuchungen machte ich mit der Heidel-

1) Weinbau 9. 55.

2) Ber. d. deutsch: chem. Gesellsch. 21. 3290.

beere (Vaccinium Myrtillus); dieselbe enthielt auch in der Asche ihrer Früchte grosse Mengen Borsäure.

Dass die Borsäure ein nothwendiger Bestandtheil des Weinstocks ist, möchte ich dahin gestellt sein lassen, aber jedenfalls zeigt der Weinstock ein ganz besonderes Aufnahmevermögen für diesen Stoff. Nach der Ansicht des Herrn Prof. Dr. Freiherrn v. Fritsch, mit dem ich über diese Angelegenheit Rücksprache genommen habe, kann die Borsäure ein natürlicher Bestandtheil des sächsisch-thüringischen Weines sein. Sie gelangt in den Weinstock aus dem Roeth, der ein bis jetzt noch nicht genauer untersuchtes Bormineral führt.

Zum Schluss will ich noch einige Bemerkungen über die geologischen Verhältnisse geben, welche für die Beschaffenheit der sächsisch-thüringischen Weine von Interesse sind. Der Weinbau in Sachsen-Thüringen wird auf drei Gebirgsgliedern betrieben: zuerst in der Weissenfelser Gegend, in dem Umkreise des salzigen Sees und bei Rollsdorf auf unteren Buntsandstein, sodann auf oberen Buntsandstein, dem sogenannten Roeth, bei Jena, Naumburg und Freyburg, zuletzt auf unteren Muschelkalk unmittelbar über dem Roeth ebenfalls bei Jena, Naumburg und Freyburg.

Der untere Buntsandstein liefert einen Boden, der sich auszeichnet durch kleine Schieferlettenstückchen mit schimmernder Oberfläche, wodurch die Erwärmung des Bodens durch die Sonnenstrahlen begünstigt wird.

Der Roeth liefert einen Boden reich an Mergel, der in der Regel mit wenig kleinen Steinen vermischt ist, die vielfach mit kleinen Gypslagern in Wechsellageruug stehen. Der Roeth führt offenbar das schon erwähnte bis jetzt noch wenig untersuchte Bormineral.

Der untere Muschelkalk ist ein an Kalk und Mergel reicher Boden, der mit kleinen Sandsteinbröckchen durchsetzt ist. Bei dem unteren Muschelkalk geht die Erwärmung durch die Sonne vor sich, indem eine starke Strahlung auf die weissgrauen Wände stattfindet. Die Partie des unteren Muschelkalkes bildet stets Abhänge.

In Folge obiger Bodenarten ist es erklärlich, dass in Sachsen-Thüringen Weinbau betrieben werden kann. Denn würde die oben beschriebene Bodenformation fehlen, so wäre es ganz unmöglich, dass in dem klimatisch noch rauhen Sachsen-Thüringen Weinbau gepflegt werden könnte. Aber gerade die Sonne bringt durch ihre Strahlung auf die oben beschriebenen Bodenformationen eine grössere Wärme hervor, durch die die Trauben schneller zur Reife gelangen.

Unter diesen Verhältnissen kann man billiger Weise keine hohen Ansprüche an die Qualität sächsisch-thüringischer Weine, namentlich aber nicht an Naturweine hiesiger Gegend stellen.

---

Der experimentelle Theil vorstehender Arbeit wurde im Sommer-Semester 1889 im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle begonnen und im Winter-Semester 1890/91 ebendort zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocenten Dr. Baumert, meinen Dank auszusprechen für das mir in reichstem Masse erwiesene Wohlwollen und für die mir bei meinen Studien gegebene Anregung und Unterstützung.

Halle a. S., 23. Februar 1891.

# Vita.

Natus sum Fridericus Schaumann in urbe, quae appellatur „Celle“, sita prope Hannover a. h. c. LXIII die XXVII mensis Februarii, patre Eduardo matre Helena e gente Forcke, adhuc viventibus.

Primordiis litterarum domi imbutus, inter discipulos Domgymnasii urbis Verden receptus, hanc scholam quinque per annos frequentavi. Deinde cum in artem pharmaceuticam sex per annos incubuissem, per semestria tria me dedi hujus rei studiis in universitate München scholisque interfui virorum illustrissimorum von Baeyer, Radlkofer, Lommel, von Pechmann, Buchner, Dingler, v. d. Pfordten. Studiis perfectis versatus sum unum annum in urbe Oldenburg, ubi rebus militaribus satisfeci.

Quo facto cum mihi placeret, longius in doctrina progredi, per alia tria semestria eram in universitate Hallense, ubi discipulus praeceptorum praeclarissimorum Baumert, Volhard, Renk, Zopf studiis chemicis et bacteriologicis me dedi Quibus omnibus praeceptoribus, optime de me meritis, cum gratias ago quam maximas, tum praecipue Baumert, qui in experimentis chemicis summa me liberalitate atque humanitate adjuvare solebat.